

**Н.А. Белоконова, Е.Ю. Ермнина,
М.Р. Амоян, Ю.М. Вторыгина,
К.А. Зыкова**

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАВ В ЗУБНЫХ ПАСТАХ

Уральская государственная медицинская академия

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяются в средствах косметической, медицинской и пищевой промышленности. Химическая природа ПАВ разнообразна. Это могут быть жиры (например, лецитин), сложные эфиры жирных кислот, полисахариды и т.д. С физико-химической точки зрения они служат для снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз (например, масло-вода или вода-твердые частицы), т.е. обеспечивают определенные свойства и структуру композиции. В зависимости от назначения их подразделяют на детергенты (для очищения), пенообразователи (для разрыхления и пенообразования), эмульгаторы (для получения эмульсий) и т.д. В зубной пасте поверхностно-активные вещества обеспечивают: стабильность готового средства; определенную вязкость структуры пасты на протяжении срока хранения; быстрое очищение. Лаурилсульфат натрия – высококачественное ПАВ анионного типа с хорошим моющим действием в воде различной степени жесткости и при низких температурах. К сожалению, кроме полезных свойств, детергенты отрицательно влияют на состояние слизистых оболочек полости рта. Это существенный недостаток всех пенящихся зубных паст. Чтобы устранить остатки детергента, а также полностью удалить все, что счищено с зубов, после чистки необходимо всегда очень тщательно ополоснуть рот. Создание оперативных методов определения содержания ПАВ позволит избежать негативного влияния лаурилсульфата натрия на здоровье.

Цель исследования – определить физико-химические свойства водных дисперсных систем, содержащих разные зубные пасты;

оценить возможность использования стагмометрического и спектрофотометрического методов для оценки поверхностно-активных свойств на примере раствора лаурилсульфата натрия.

Материалы и методы исследования. В качестве материалов были использованы зубные пасты 6 наименований, раствор лаурилсульфата натрия с концентрацией 0,09%, мел, уголь, гидроксипатит. Методы исследования: стагмометрический; спектрофотометрический (спектрофотометр «Leki»); потенциометрический (рН-метр рН-150 МИ); экстракционно-фотометрический метод по МВИ массовых концентраций анионных ПАВ в диапазоне 0,015-0,250 мг/дм³ в пересчете на лаурилсульфат натрия.

Для каждого определения физико-химических свойств были приготовлены дисперсные водные растворы зубных паст приблизительно одинаковой массы. Образцы паст взвешивали с точностью до 0,001г и добавляли 50-100 мл воды. Дисперсность водных систем достигалась с помощью магнитной мешалки.

Для определения возможности адсорбции 0,09%-ный раствор лаурилсульфата натрия объемом 30мл смешивался с порошком мела, угля или гидроксипатита массой 0,055±0,005г. Измерения производились после фильтрации через фильтр «синяя лента».

Обсуждение результатов. Результаты исследования физико-химических свойств водных дисперсных систем, содержащие различные зубные пасты представлены в таблице 1.

Таблица 1

№ про-бы	Пасты	Тип воды	Поверхностное натяжение, эрг/см ²	$\Delta\sigma = \sigma_{\text{возм}} - \sigma_{\text{р-л}}$	pH
1	Colgate Элмекс Сенситив плюс	дистиллированная	63,166	9,584	5,24
		угорская	64,188	8,562	
		водопроводная	64,275	8,475	
2	Colgate Элмекс Защита от кариеса	дистиллированная	62,439	10,311	4,8
		угорская	62,884	9,866	
		водопроводная	61,534	11,216	
3	Colgate Total 12	дистиллированная	61,003	12,747	8,0
		угорская	48,644	24,106	
		водопроводная	46,920	25,83	
4	Blend-a-med	дистиллированная	57,713	15,037	8,43
		угорская	45,744	27,006	
		водопроводная	48,195	24,555	
5	Новый жемчуг фтор	дистиллированная	60,717	12,033	8,49
		угорская	54,909	17,841	
		водопроводная	63,164	9,586	
6	32 Бионорма	дистиллированная	56,757	15,993	7,84
		угорская	51,496	21,254	
		водопроводная	52,326	20,424	

Методом сталагмометрии было определено поверхностное натяжение в водных системах, полученных после фильтрования суспензий (таблица 1). Поверхностное натяжение воды составляет 72,75 эрг/см². Отклонение от этого показателя в область меньших значений свидетельствует о наличии поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих поверхностное натяжение. Наиболее низкое значение поверхностного натяжения имели пасты «Colgate Total 12», «Blend-a-med», «32 Бионорма». Причем наблюдается изменение поверхностного натяжения в зависимости от типа воды. Это, по-видимому, связано с особенностями взаимодействия ПАВ с составом примесей в воде (органических и неорганических). Закономерно предположить, что $\Delta\sigma$ должно быть максимально в дисперсной системе, полученной на основе дистиллированной воды. Но, чаще всего, $\Delta\sigma$ имеет наибольшее значение в водопроводной и «угорской» воде, в которых содержание кальция составляет 71,1 и 60,5 мг/л соответственно. Соли, содержащиеся в водопроводной и «угорской» воде, по своей поверхностной активности относятся к

поверхностно-инактивным веществам, повышающим поверхностное натяжение.

Для паст, имеющих наиболее низкое значение поверхностного натяжения «Colgate Total 12» и «Blend-a-med» было определено содержание ПАВ экстракционно-фотометрическим методом. Концентрация ПАВ в пасте «Colgate Total 12» составила 0,047% и «Blend-a-med» – 0,076% по массе, снижение поверхностного натяжения в водных системах составило соответственно 12,7 и 15,0. Таким образом, по изменению поверхностного натяжения в водной системе можно косвенно судить о содержании ПАВ в зубных пастах.

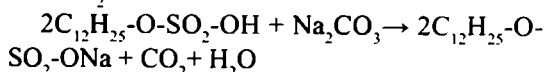
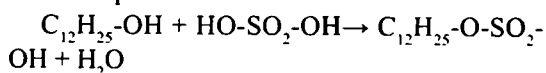
Для изучения особенностей процессов адсорбции в присутствии лаурилсульфата натрия было определено поверхностное натяжение дисперсных систем, образующихся при диспергировании твердых сорбентов в растворе ПАВ, с последующей фильтрацией. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2

Система	Масса тв. в-ва	pH	ξ мкСм/см	σ эрг/см ²	$\Delta \sigma$
Лаурилсульфат натрия 0,09% р-р	-	5,25	142,7	50,75	-
Уголь + лаурилсульфат Na	0,055г	6,5	173,1	51,46	σ увеличилось
Мел + лаурилсульфат Na	0,06г	5,88	176,1	46,28	σ уменьшилось
Гидроксипатит + лаурилсульфат Na	0,055г	5,86	185,5	43,03	σ уменьшилось

Измерения поверхностного натяжения показывают, что только на угле остается на фильтре незначительное количество дифильного лаурилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$, его концентрация уменьшается, и поверхностное натяжение увеличивается. В двух других случаях поверхностное натяжение уменьшается, т.е. концентрация ПАВ не уменьшилась, произошло образование высокоустойчивой дисперсной системы.

Лаурилсульфат натрия может быть получен этерификацией серной кислоты додеканолом с последующей нейтрализацией карбонатом натрия. Это натриевая соль сульфозфира высшего спирта.



Поскольку сульфокислоты являются сильными кислотами, то не только их соли с однозарядными катионами, но и соли с многозарядными катионами, а также и сами сульфокислоты достаточно хорошо растворимы в воде и образуют водные растворы со всеми характерными свойствами «мыльных» растворов. Это является важным преимуществом сульфомыл перед обычными мылами, так как позволяет использовать их в жесткой воде и даже в кислой среде. Поэтому нельзя объяснить снижение поверхностного натяжения образованием какого-либо комплексного соединения.

В данном случае происходит образование лиофобных золей, стабилизатором которых является лаурилсульфат натрия. Органическое вещество дифильной природы адсорбируется на поверхности твердой фазы, в

состав которой входят катионы Ca^{2+} . В кристаллических решетках мела и гидроксипатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ преобладает ионная связь, и их катионы активно взаимодействуют с химически адсорбирующимися поверхностно-активными анионами $C_{12}H_{25}-O-SO_3^-$ сульфомыла. На закрепление ПАВ на поверхности минерала сказывается также и влияние длины углеводородного радикала, а именно, взаимодействие углеводородных цепей друг с другом способствует образованию адсорбционной пленки с гидрофобными свойствами и соответственно снижению поверхностного натяжения.

При сравнении оптической плотности чистого лаурилсульфата натрия и профильтрованных водных дисперсных систем, возникающих после адсорбции, наблюдается значительное увеличение оптической плотности дисперсных систем, полученных после фильтрования взвеси порошков угля, мела и гидроксипатита с раствором лаурилсульфата натрия, что также свидетельствует об образовании золей, стабилизированных ПАВ.

Удаление зубного налета – наиболее значимое в нашем случае свойство ПАВ, потому что только детергенты способны быстро разрушить «прочно склеенный» конгломерат зубного налета. Зубной налет образуется буквально в считанные часы из живых и мертвых микроорганизмов, продуктов их жизнедеятельности, компонентов слюны и эпителиальных клеток. Если его не удалить, то происходит два крайне нежелательных явления: с одной стороны, под воздействием специальных полисахаридов болезнетворных бактерий зубной налет прочно прилипает к эмали, в результате чего формируются кариесные бляшки. С другой

стороны, соли слюны и определенные условия в полости рта способствуют затвердеванию налета, его минерализации и превращения в твердый налет – предшественник зубного камня. Причем эти явления происходят в течение суток. Налет трудно разрушается при помощи механической чистки. Только некоторые детергенты, в частности, лаурилсульфат натрия, способны быстро разрывать прочные шивки. Более мягкие ПАВ действуют слишком мед-

ленно, чтобы обеспечить необходимое очищение за время короткой процедуры чистки зубов.

Для подтверждения действия лаурилсульфата натрия как детергента было измерено поверхностное натяжение профильтрованных дисперсных систем, образовавшихся после недельной выдержки зубов в растворе лаурилсульфата натрия разной концентрации. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Система	$\sigma_{\text{исх}}$ эрг/см ²	$\sigma_{\text{после опыта}}$ эрг/см ²	$\Delta\sigma$
Дистиллированная вода	72,75	72,75	-
0,024%-ный р-р лаурилсульфата натрия	68	47,8	σ уменьшилось
0,09%-ный р-р лаурилсульфата натрия	58	34,3	σ уменьшилось

Снижение поверхностного натяжения свидетельствует об образовании высокоустойчивых лиофобных коллоидных систем, стабилизированных ПАВ. Частицы зубного налета, неизбежно имеющиеся на зубах, перешли в водную среду. Молекулы ПАВ адсорбировались на поверхности конгломерата, содержащего ионы кальция, углеводородные радикалы образовали гидрофобную пленку.

Выводы

1. Лаурилсульфат натрия – мощный детергент, способствующий быстрому удалению зубного налета, но содержание данного ПАВ в зубных пастах необходимо контролировать, так как повышенное содержание лаурилсульфата натрия в зубной пасте может вызывать стоматит.

2. Стагмометрический метод определения поверхностного натяжения более оперативен и не требует применения токсичных реагентов. Сложность использования этого метода, применительно к лаурилсульфату натрия, заключается в высокой способности данного ПАВ к образованию мономолекулярного слоя на поверхности раздела фаз. Особенно сильное стабилизирующее действие сульфомыла объясняется образованием насыщенных или близких к насыщению адсорбционных слоев ориентированных молекул ПАВ. Ста-

билизация коллоидных частиц происходит в результате «отталкивания» друг от друга гибких участков цепных молекул, «торчащих» в среду. Это способствует разделению существованию коллоидных частиц, т.е. является фактором, обуславливающим агрегативную устойчивость системы. Образование таких высокоустойчивых дисперсных систем приводит к снижению поверхностного натяжения и не позволяет точно определить содержание лаурилсульфата натрия методом стагмометрии.

3. В водах различного типа активность ПАВ изменяется вследствие наличия ионов, обуславливающих жесткость воды. В этих условиях также происходит образование устойчивых дисперсных систем, уменьшающих поверхностное натяжение и не позволяющих определить истинное содержание ПАВ.

4. Определить количественно содержание ПАВ в водных вытяжках зубных паст можно по стандартной методике определения ПАВ в питьевых водах.

Литература

- ГОСТ 7983-99. Пасты зубные. Общие технические условия. Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Москва.