

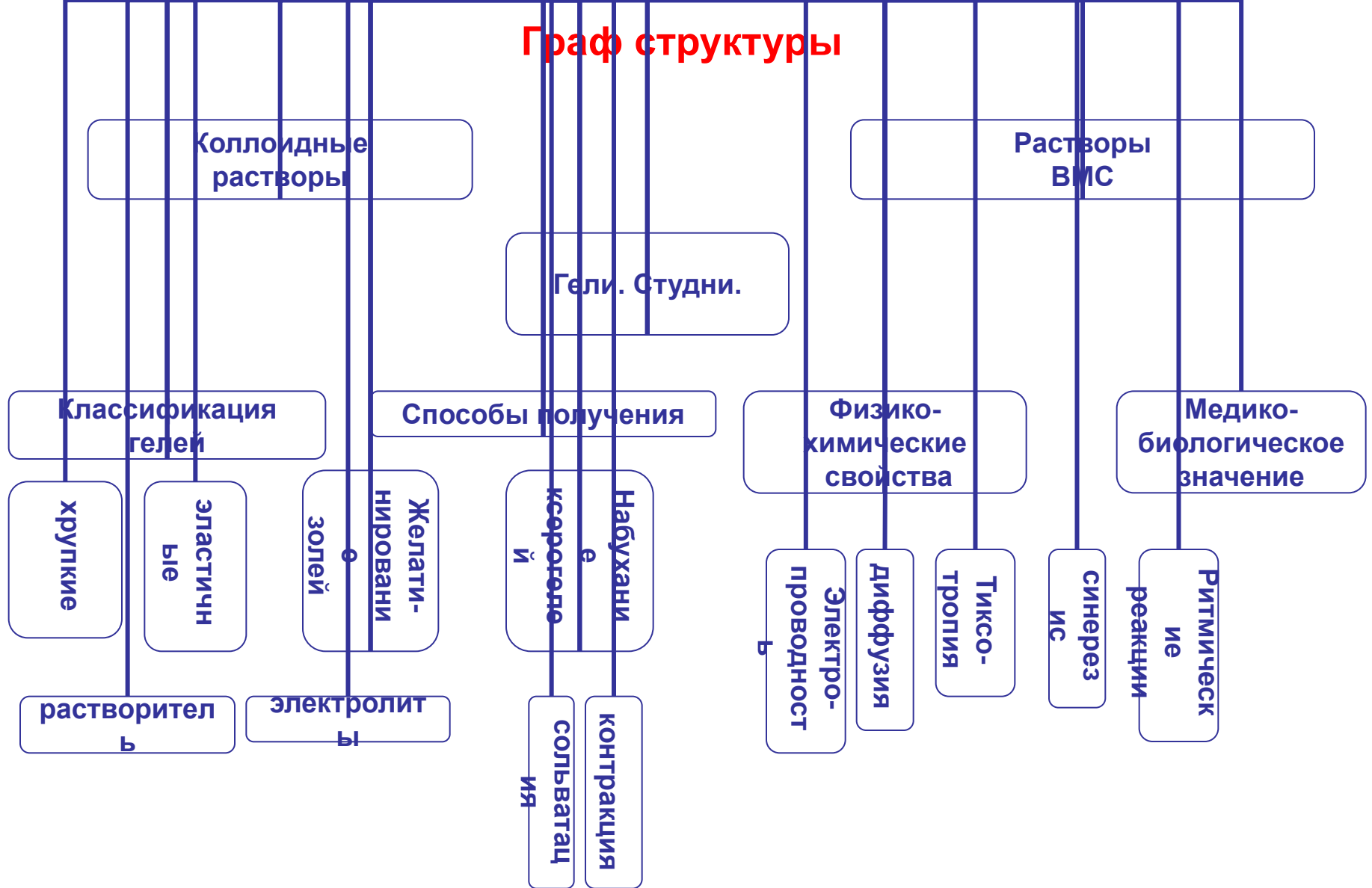


Кафедра общей и медицинской химии

Лекция

"Гели."

Граф структуры



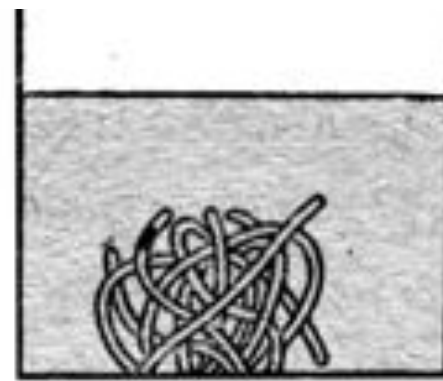
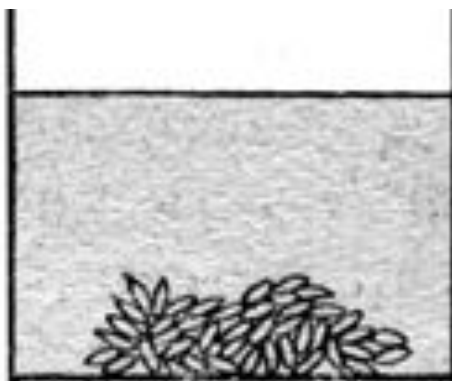
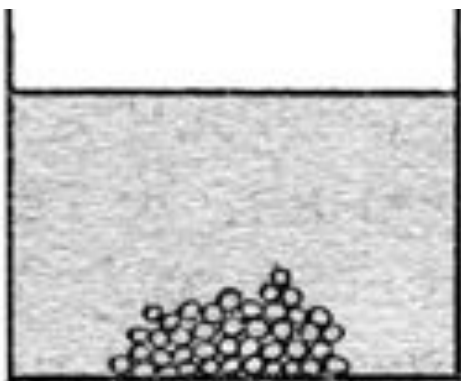
Гели (студни) – коллоидные системы, утратившие текучесть вследствие образования внутренних структур (частичная потеря агрегативной и кинетической устойчивости).

Высокомолекулярные вещества, набухая, образуют эластичные студни, а в их растворах могут развиваться структурные сетки, приводящие к отверждению растворов – образованию студней.

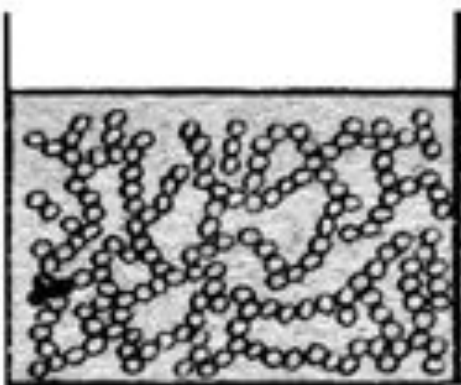
Молекулярная сеть (цитоскелет) гиалоплазмы

Процесс гелеобразования - превращение жидкой коллоидной системы в твердообразную, причем дисперсная фаза и дисперсионная среда не разделяются.

Схема объединения частиц различной формы



при коагуляции



при желатинировании

Хрупкие гели образуются коллоидными частицами SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 и имеют сильнопористую структуру с множеством узких жестких капилляров диаметром около 20-40 Å. При впитывании жидкости объем их практически не изменяется.

Эластичные гели (студни) образуются цепными молекулами желатина, агар-агара, каучука и поглощают только те жидкости, которые сходны с ними по своему химическому составу или в которых вещество студня может существовать виде жидкого раствора.

Поглощение жидкости эластичным студнем сопровождается сильным увеличением объема.

Способы получения

1. Желатинирование (золь → гель)
2. Застудневание (раствор ВМС → эластический студень)
3. Ограниченное набухание (полимер → эластический студень)

Различия между студнями и гелями.

Гель	Студень
Образуется желатинированием зольей.	Образуется застудневанием ВМС или ограниченным набуханием ксерогеля.
Частичная потеря заряда гранулы, уменьшение дзетта-потенциала.	Частичная потеря гидратной оболочки.
Гетерогенная система.	Гомогенная система.
Система необратима к высушиванию, при этом: Сохраняется форма и объём, становится хрупкой и пористой, поглощает любой растворитель.	Система обратима к высушиванию, при этом: Объём уменьшается, сохраняется упругость и эластичность, растворители поглощается избирательно.

Факторы, влияющие на застудневание

1. Природа ВМС

Количество вещества, необходимое для построения каркаса в данном объеме

среднее
количество

наименьшее
количество

наибольшее
количество

Застудневание при различных концентрациях:

- глютин - 5%
- агар - 0,1-0,2%

- золь кремневой кислоты - 3-6%
- золь CaGeO_3 - 0,065%

2. Температура

Понижение температуры способствует студне- и гелеобразованию.

Глютин застудневает:
при 20°C в 5%-ном растворе,
при 0°C – в 0.25% растворе
(в 20 раз меньшей концентрации!)

Повышение температуры
препятствует студне- и
гелеобразованию.

Нагревание студня 10%-ного
желатина переводит его в
легкотекучую жидкость.

3. Время

В зависимости от времени застудневания золи постепенно становятся все более и более вязкими, трудно текучими и, наконец, превращаются в твердообразные гели.

Можно приготовить золи кремневой кислоты, которые превращаются в гели только за много недель и даже месяцев.

Структурообразование в некоторых системах продолжается и после того, как образовался гель или студень, что подтверждается постепенным повышением прочности и эластичности полученного геля или студня.

4. Концентрация

Повышение концентрации вещества способствует застудневанию

В концентрированных системах уменьшается расстояние между частицами и макромолекулами, благодаря чему увеличивается число столкновений частиц и облегчается образование структур за счет их сцепления активными центрами.

Физическое состояние геля SiO_2

3% - желе

8% - плотный, можно резать
ножом

14% - вполне твердый

22% - можно растереть в
порошок

5. Добавление электролитов
(действует прямой лиотропный ряд)



**Ионы, стоящие в начале ряда, ускоряют застудневание;
Ионы, стоящие в конце ряда, замедляют его.**

**Влияние анионов и катионов на застудневание 5%-го
раствора желатина при 15° С и рН 4,7**

Электролиты	Время желатинирования, мин
Сульфат калия	25
Сульфат натрия	30
Ацетат калия	45
Раствор желатина без добавления электролитов (5%-ный)	50
Хлорид натрия	90
Хлорид калия	85
Хлорид аммония	90
Иодид натрия	200
Иодит калия	195
Роданид натрия	Не желатинирует
Роданид калия	То же

6. Кислотность раствора - pH

Застуднение максимально в изоэлектрической точке.

Набухание

- процесс проникновения растворителя в полимерное вещество, сопровождаемый увеличением объема и массы.

Объём набухающего студня
может **в десятки раз**
превосходить собственный
объём полимера.

Количественно набухание измеряется степенью набухания:

$$\alpha_m = \frac{m - m_o}{m_o} \quad \text{или} \quad \alpha_V = \frac{V - V_o}{V_o}$$

m_o — начальная масса,
 V_o — начальный объем полимера,
 m — масса,
 V — объем набухшего образца.



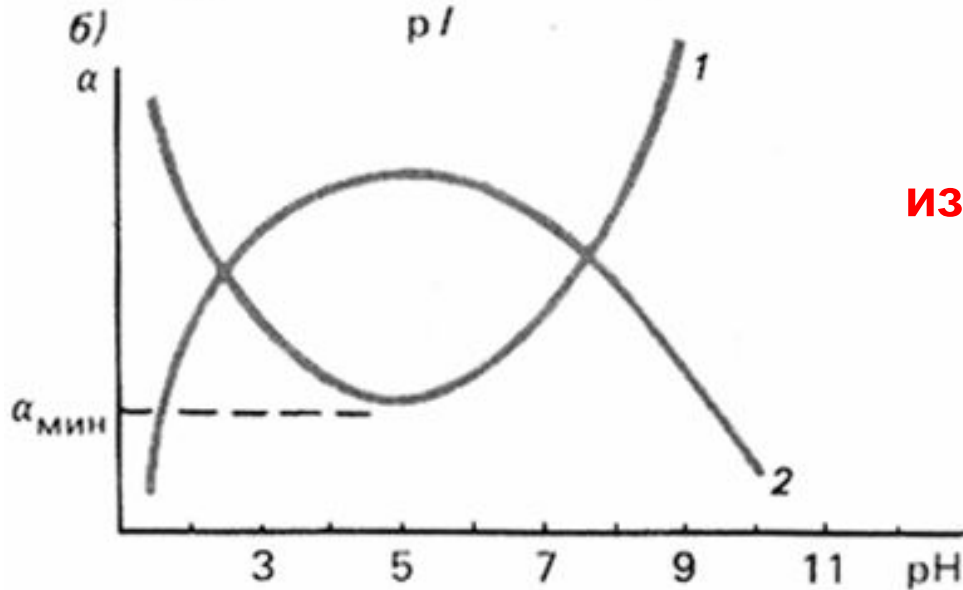
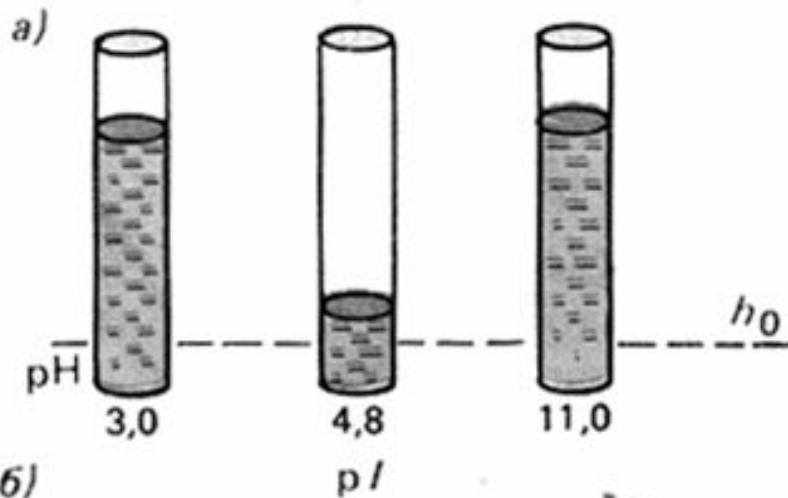
Эбониты (сильно вулканизированные резины) практически не набухают в бензоле.

Желатин набухает ограниченно в холодной воде.

Каучуки (резины) ограниченно набухают в бензине.

Добавление горячей воды к желатину или бензола к натуральному каучуку приводит к неограниченному набуханию (растворению) этих полимеров. 18

По степени набухания можно определить ИЭТ белка!



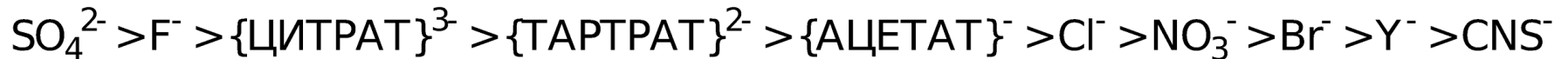
**Набухание минимально в
изоэлектрической точке белка!**

**Влияние pH на набухание (1)
и коагуляцию (2) желатина**

Влияние лиотропных рядов

Первые члены лиотропного ряда препятствуют набуханию (поскольку сами имеют большую степень гидратации)

Ионы, начиная с NO_3^- , адсорбируются на молекулы ВМС, принося собственную гидратную оболочку, что значительно способствует процессу набухания.



Давление набухания

При набухании полимеров их объем увеличивается в 10-20 раз и возникает давление набухания, достигающее иногда сотен мегапаскалей.

Уравнение Позняка

$$\pi = kc^n \quad \text{или} \quad \ln \pi = \ln k + n \ln c$$

k и **n** - константы, зависящие от природы высокомолекулярного вещества и растворителя;

c - концентрация сухого ВМС в набухающем студне.

Свойства гелей

1. Электропроводность высока

Растворитель в геле образует, по существу, непрерывную среду, в которой могут передвигаться ионы различных электролитов.

Гель агар-агара, содержащий KCl, используется как электролитический ключ в гальванических элементах.

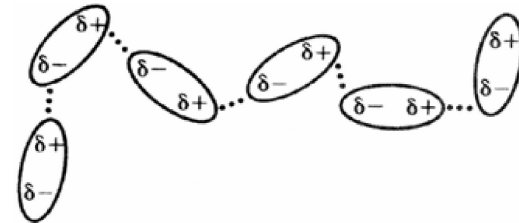
KCl применяется, поскольку подвижности ионов K^+ и Cl^- одинаковы и диффузионный потенциал практически равен нулю.

2. Контракция

Объем набухшего геля меньше суммы объемов геля до набухания и поглощенной им жидкости.

$$V_{\text{наб. геля}} < V_{\text{сухого геля}} + V_{\text{растворителя}}$$

Причина - часть поглощенной жидкости связана с молекулами набухшего вещества и находится в более уплотненном (структурированном) состоянии, чем свободная жидкость.



Структурированная вода обладает

- ✓ большей плотностью;
- ✓ пониженной температурой замерзания (до -15°C и ниже);
- ✓ потерей растворяющей способности.

Структура воды в организме приближается к структуре переохлажденной воды (талая, «живая» вода).

В настоящее время развиваются представления о существовании «жидкокристаллических» фаз как основы многих жизненно важных процессов

Связанная вода присутствует в почве, растениях, во всех живых организмах и обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей.

В соответствии с теорией Л.Полинга изменение свойств гидратных комплексов под действием анестетиков приводит к наркозу.

Аналогичный эффект может быть достигнут простым охлаждением организма.

**Доля связанной воды у младенца ~70%
и снижается к старости до 40 %.²⁵**

3. Тиксотропия

– процесс обратимого перехода геля в золь при резком механическом воздействии.

гель → золь
студень → раствор

Резкое механическое
воздействие на гель приводит
к его разжижению.

**В живых системах тиксотропия
наблюдается при сотрясении мозга.**

**Поскольку процесс обратим,
в состоянии покоя исходные
структуры восстанавливаются.**

**Тиксотропные свойства приписывают таким сложным
физиологическим структурам, как протоплазма и мускулатура.**

4. Диффузия в гелях

Чем выше концентрация геля, тем меньше скорость диффузии.

Причина - в концентрированном геле резко возрастает извилистость пути, который должна совершать диффундирующая частица.

В 10%-ном студне желатина коэффициент диффузии электролитов снижается по сравнению с чистой водой в 2 раза, в 30%-ном студне - в 9 раз.

5. Кристаллизация в гелях

Рост кристаллов внутри студней протекает путем медленной диффузии, поэтому в студнях удастся выращивать очень крупные кристаллы.

В студне кремниевой кислоты удалось вырастить кристаллы меди, серебра и золота величиной 3 мм!

6. Ритмические реакции (кольца Лизеганга)

Отсутствие конвекционных потоков и перемешивания придает реакциям в студнях своеобразный характер - в различных участках студня реакции проходят независимо друг от друга.

Если один из продуктов реакции - нерастворимое вещество, вместо образования осадка по всему объему в студне будут наблюдаться явления периодического осаждения - кольца Лизеганга

Чем дальше к периферии чашки или ближе к дну пробирки, тем чередование дисков или колец становится более редким из-за постепенного уменьшения концентрации AgNO_3

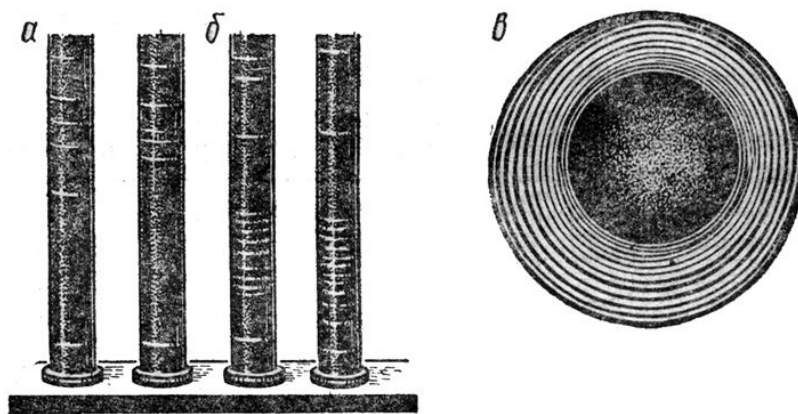


Раствор соли нитрата серебра диффундирует внутрь геля, где и образует осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(ПР < ПИ)

В зону выпадения осадка диффундирует $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из нижнего слоя, поэтому при дальнейшем движении AgNO_3 попадает в зону с недостаточной концентрацией $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и осадка не образуется

(ПР > ПИ)



Периодические реакции лежат в основе ряда биологических процессов: генерации нервных импульсов, мышечного сокращения, генерации биоритмов, образования почечных и других камней.

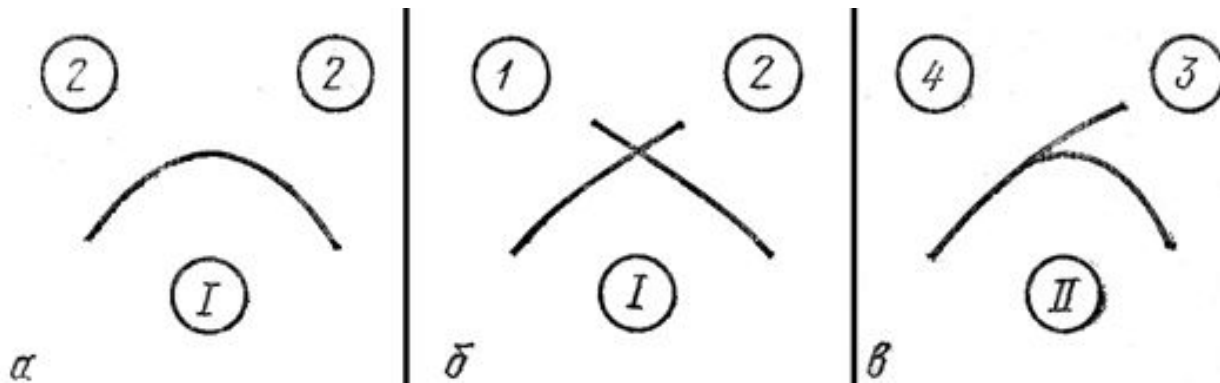
7. Иммунодиффузия в гелях.

Диффузионные качества гелей используются для электрофореза белков.

Особенно чувствительными в процессе диффузии в агаровом геле получаются реакции осаждения (преципитации) при взаимодействии белковых фракций (антигенов) с соответствующими антисыворотками (антителами).

Метод Оухтерлони

(определение идентичности двух антигенов в агаровом геле)



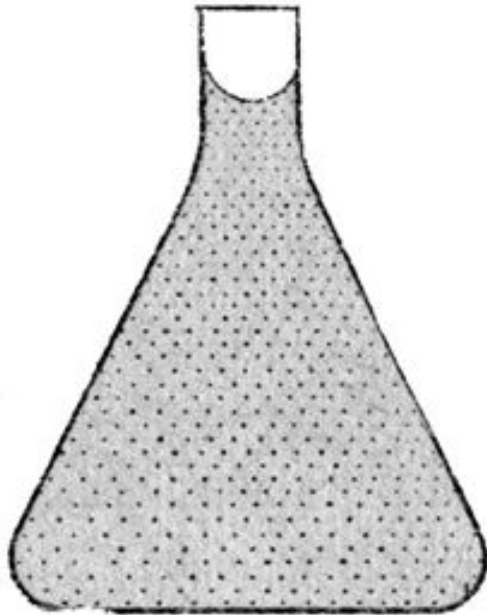
а – идентичные
антигены;

б – различные
антигены

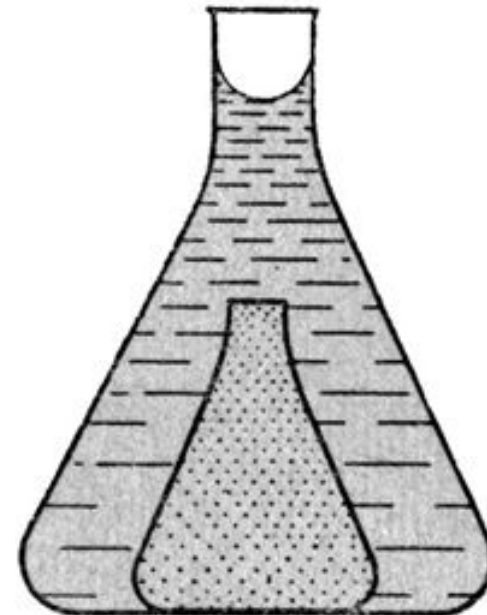
в – частичная
идентичность
(«родственность»).

8. Синерезис - необратимый процесс старения геля.

Сопровождается упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из нее растворителя.



Система
до синерезиса



Система после
синерезиса

Значение гелей в промышленности

Процессы набухания играют важную роль:

- 1. В кожевенном производстве, производстве изделий из глины.**

2. В производстве продовольственных товаров.
(хлеб, мясо, сыр, творог, простокваша, мармелад, джем, желе, студень, кисель - типичные студни)

3. В производстве товаров народного потребления:
(вискозный и ацетатный шелк, искусственная кожа, резиновые изделия, пластики)

Значение гелей в сельском хозяйстве

1. Почвенные коллоиды, находящиеся в состоянии гелей, обуславливают набухание почв.

При увлажнении объем почвы увеличивается, при высушивании – уменьшается, образуя трещины (ксерогель)

2. Семена растений, попадая во влажную среду, сначала набухают, а затем прорастают.

Значение гелей при химических анализах

Гельфльтрация

Сефадекс представляет декстран с пористыми гранулами, внутрь которых могут проникать различные вещества.

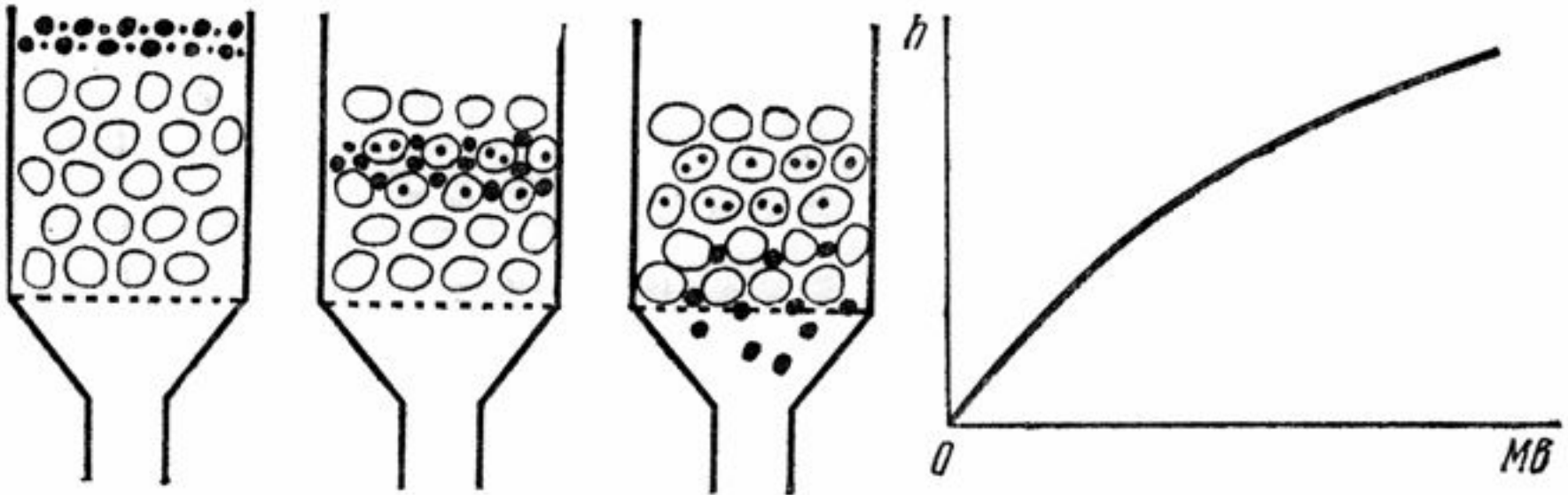


Схема гельфльтрации (крупные молекулы белка продвигаются по колонке быстрее)

Зависимость расстояния, проходимого белком в тонком слое геля, от молекулярной массы

Значение гелей и кремов в косметологии

1. Гели прекрасно охлаждают кожу. Разработаны специальные кремы и гели, которые замедляют рост волос после депиляции

Идеальное средство после депиляции - препараты с биологически активными веществами, которые расслабляют кожу и оказывают антисептическое действие.

2. Грязевые ванны

Значение гелей в живых организмах

1. Распределение воды и ионов между соединительной тканью и клетками определяется чередованием процессов набухания и обезвоживания

2. Живые организмы - студни различной степени оводнения.

**Тело медузы -живой студень, содержащий до 90% воды.
Роговая ткань содержит 0.2-0.6% воды.**

**Высушивание куска студенистого тела медузы уменьшает
объем и вес в десятки раз, а объем и вес высушенного
рогового вещества практически не меняются**

**Набухание тканей растительных и животных организмов связано
с наличием в их составе клетчатки, крахмала, белков.**

**Количество поглощаемой воды тканями зависит от возраста:
чем моложе организм, тем сильнее выражено набухание**

3. Набухание и обезвоживание коллоидов в организме связано с изменением pH в тканях
(воспаления, образование отеков при проникновении кислых жидкостей в ткани, при ожоге кожи крапивой, при укусах насекомых)

4. Нарушение обмена веществ между клеткой и окружающей средой при старении приводит к синерезису
(вследствие снижения проницаемости клеточных мембран и цитоплазмы)

5. Упругость и эластичность костей существует благодаря входящему в них студню - оссеину.

Кости становятся к старости более хрупкими из-за роста содержания в них твердых минеральных веществ.

Маленькие дети часто падают, не причиняя себе особенного вреда.

Падение в зрелом и пожилом возрасте часто приводит к переломам костей.

- 6.** Растительные и животные ткани содержат коллоиды не только в виде растворов, но и в студнеобразном состоянии:
- протоплазма клеток
 - хрусталик глаза.

**Благодаря хрусталику все, что мы видим, отражается на сетчатке
глаза в отраженном виде.**

Однако головной мозг исправляет искаженную картину .

**Вообще мозг легко ко всему приспосабливается. Вздумай кто-
нибудь неделями напролет стоять на голове, вскоре вместо
перевернутых картинок он снова станет видеть нормальные,
«поставленные на ноги», изображения.**

Значение гелей в медицине

1. Использование гелей в качестве перевязочных материалов

**Традиционные текстильные
ватно-марлевые повязки:**

а) являются средствами
осушения хирургических ран
и операционного поля

б) достаточно универсальны
в применении (за счет
сорбционных, прочностных,
гигиенических свойств)

Однако, выявлено, что они оказываются не только индифферентными к раневому процессу, но и нередко ухудшают его течение:

- при лечении гнойных ран приводит к окклюзии, скоплению под повязкой раневого отделяемого, развитию микрофлоры.**
- повязки и тампоны становятся помехой оттока из раны.**
- при снятии марлевой повязки с гранулирующих ран подлежащие ткани травмируются**
- ворсистость, отсутствие дренирующих свойств марли при сорбции раневого отделяемого тормозит течение раневого процесса**

Современная хирургия отказалась от использования универсальных повязок.

В настоящее время используются раневые покрытия (повязки) :

- губчатые**
- мазевые**
- масляные**
- текстильные**
- пленочные повязки**
- гелевые**
- гидроколлоидные
(гидрогелевые)**

Гелевые повязки представляют собой марлевую или текстильную сетчатую подложку, пропитанную гелем.

Губка из желатиновой пены

Механизм действия:

Как только кровь попадает в поры губки, тромбоциты активизируются и начинается процесс тромбообразования, заканчивающийся формированием фибринового сгустка.

**Абсорбирует вес жидкости,
в 45 раз превышающий собственный!!!**

Многослойный материал из окисленной регенерированной целлюлозы

**Низкий pH (2,5-3,0), разрушающий структуру белков крови при
контакте приводит к быстрому выработыванию тромба**

**Широкий спектр применения, включая эндоскопические
операции.**

Гидрогелевые повязки имеют в основе сополимер акриламида и акриловой кислоты.

Биологически активные перевязочные средства
содержат лекарственные препараты или оказывают активное
воздействие на ткани раны за счет специфических свойств основы.

2. Создание терапевтических гелевых систем

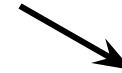
Медицинскую ценность представляют собой системы с регулируемым высвобождением лекарственных веществ на основе гелей.

Терапевтические гелевые системы применяются



В ненабухшем виде

Высвобождение лекарственных веществ идет со скоростью, примерно пропорциональной скорости набухания.



В виде геля

Высвобождение лекарственных веществ зависит от таких факторов, как массообмен в месте приложения системы.

3. Использование гелей в протезировании

**Искусственный
сустав из полимера**

4. Возвращение зрения

Силиконовую схему планируют вставлять позади хрусталика глаза так, чтобы на ней фокусировался свет.

Сигналы от микросхемы по зрительному нерву будут поступать в мозг.



Спасибо за внимание!