

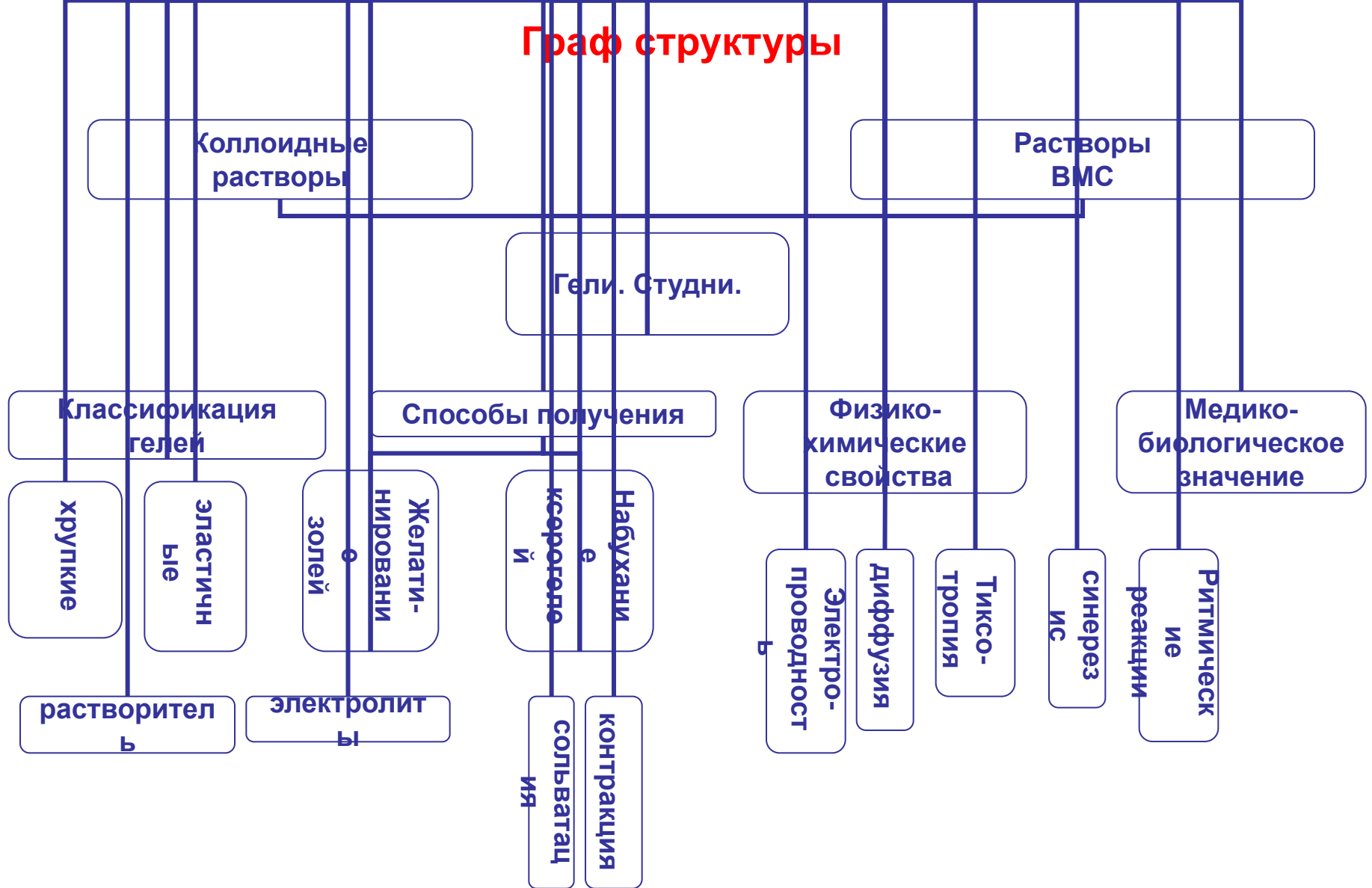


*Кафедра общей и медицинской химии*

Лекция

"Гели."

# Граф структуры



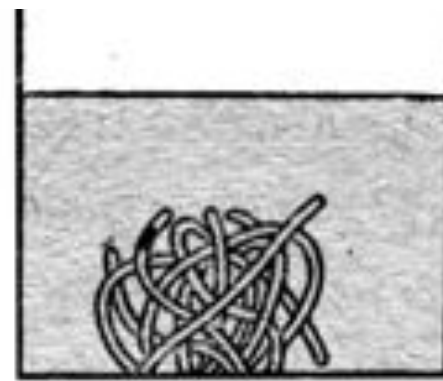
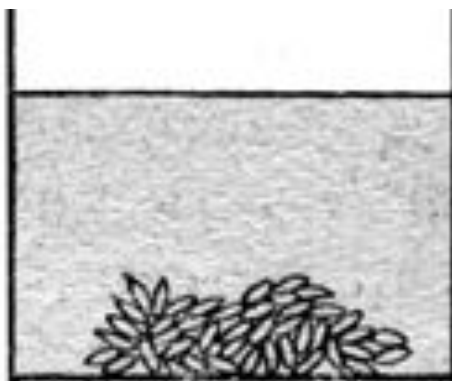
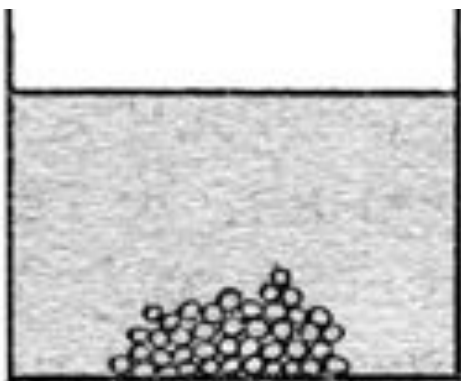
**Гели (студни)** – коллоидные системы, утратившие текучесть вследствие образования внутренних структур (частичная потеря агрегативной и кинетической устойчивости).

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

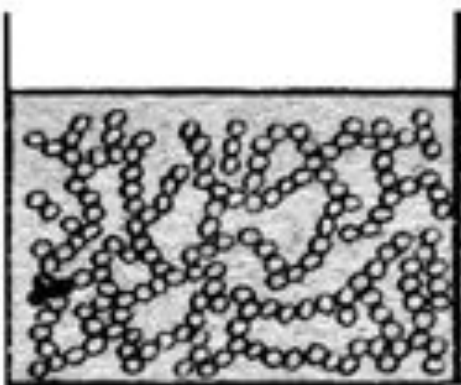
**Молекулярная сеть (цитоскелет) гиалоплазмы**

**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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  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 поглощаются 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  $\text{CaGeO}_3$  - 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  $\text{SiO}_2$

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 желатини-<br>рования, мин |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Сульфат калия . . . . .                                            | 25                              |
| Сульфат натрия . . . . .                                           | 30                              |
| Ацетат калия . . . . .                                             | 45                              |
| Раствор желатина без добавления электролитов<br>(5%-ный) . . . . . | 50                              |
| Хлорид натрия . . . . .                                            | 90                              |
| Хлорид калия . . . . .                                             | 85                              |
| Хлорид аммония . . . . .                                           | 90                              |
| Иодид натрия . . . . .                                             | 200                             |
| Иодит калия . . . . .                                              | 195                             |
| Роданид натрия . . . . .                                           | Не желатини-<br>рует            |
| 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.



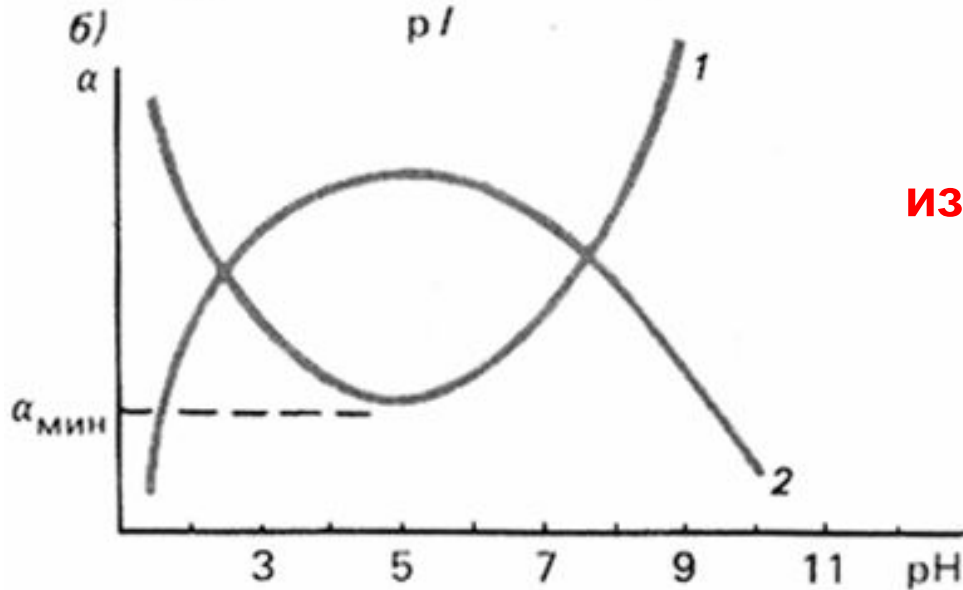
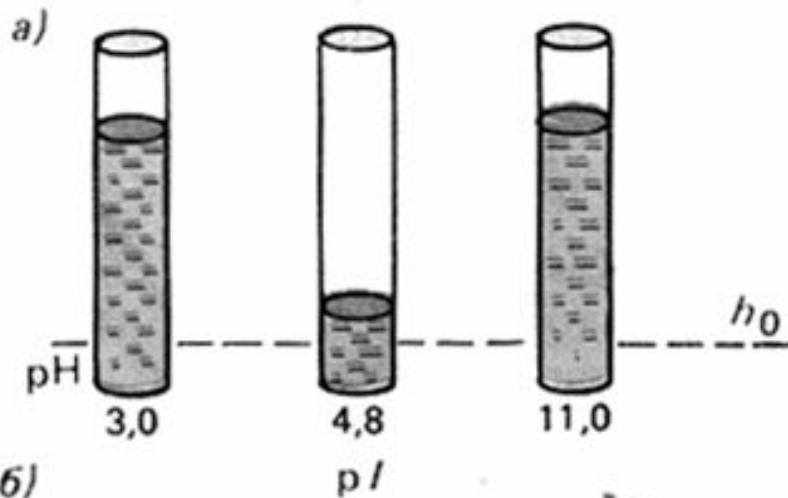
**Эбониты (сильно вулканизированные резины) практически не набухают в бензоле.**

**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!**



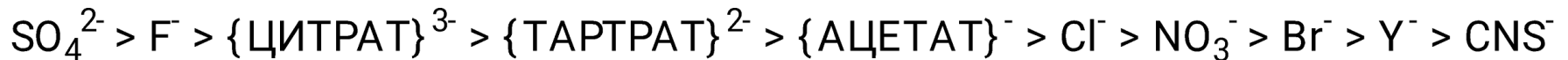
**Набухание минимально в  
изоэлектрической точке белка!**

**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  $\text{NO}_3^-$ , 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.

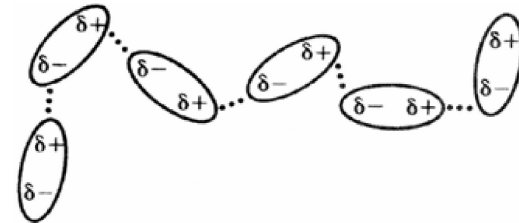
KCl применяется, поскольку подвижности ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  одинаковы и диффузионный потенциал практически равен нулю.

## 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  $-15^{\circ}\text{C}$  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 %.<sup>25</sup>**

### 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  $\text{AgNO}_3$**

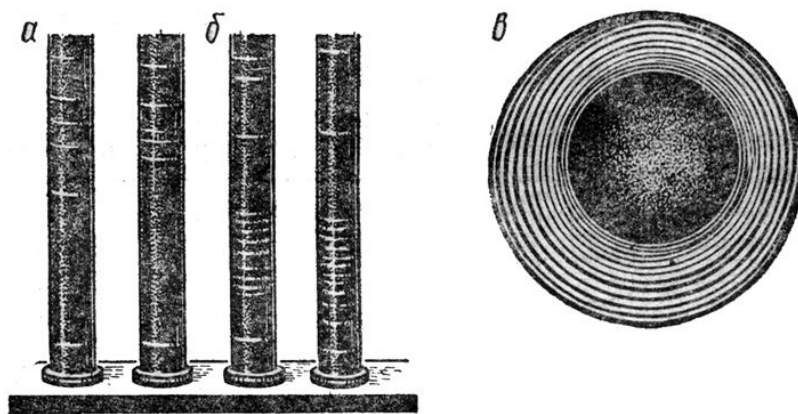


Раствор соли нитрата серебра диффундирует внутрь геля, где и образует осадок  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(ПР < ПИ)

В зону выпадения осадка диффундирует  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  из нижнего слоя, поэтому при дальнейшем движении  $\text{AgNO}_3$  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.

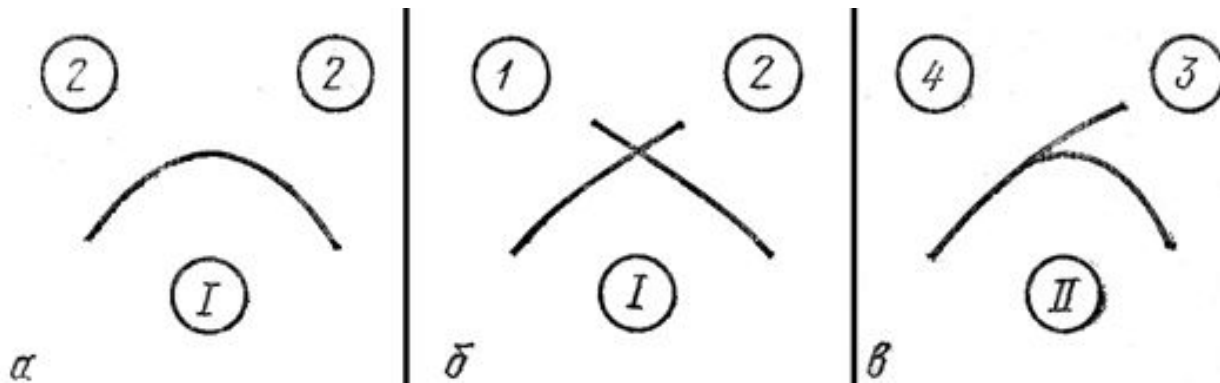
## 7. Иммунодиффузия в гелях.

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)



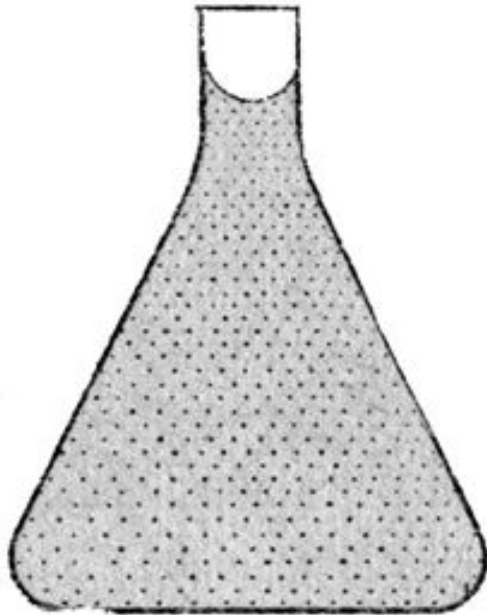
а – идентичные  
антигены;

б – различные  
антигены

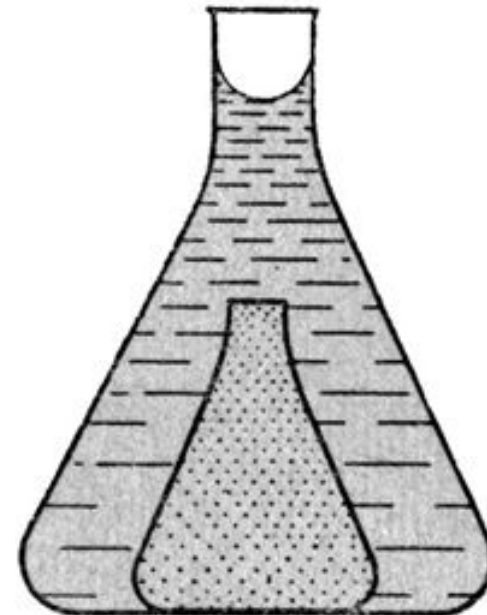
в – частичная  
идентичность  
(«родственность»).

## 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

## Гельфильтрация

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

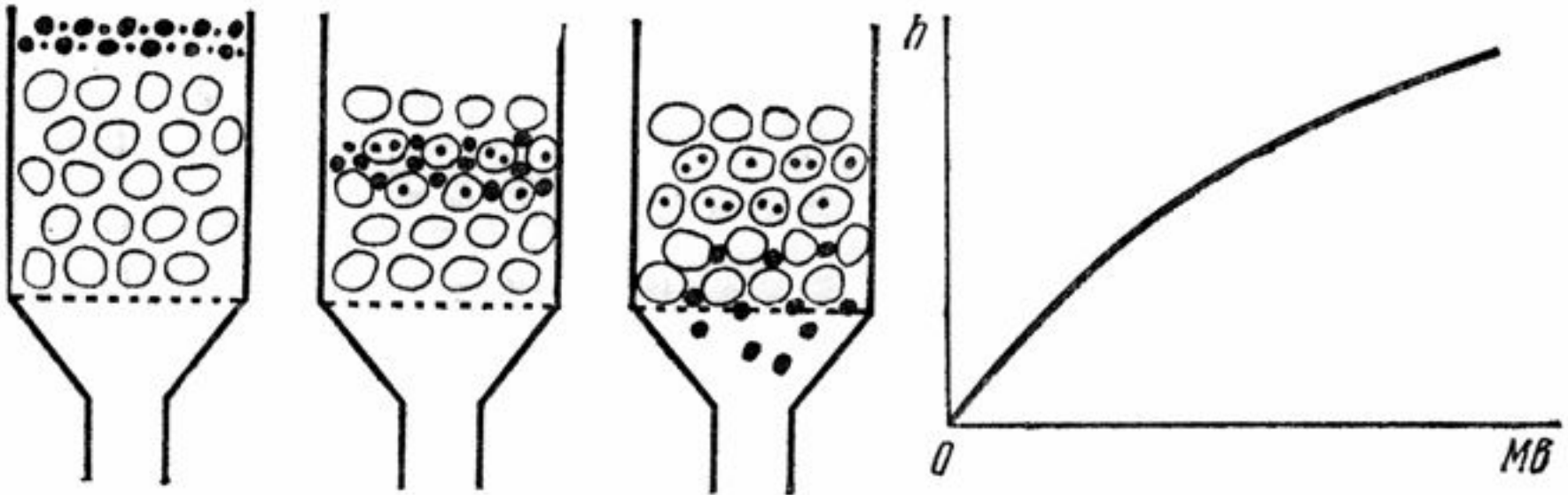


Схема гельфильтрации (крупные молекулы белка продвигаются по колонке быстрее)

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

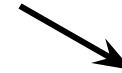
Медицинскую ценность представляют собой системы с регулируемым высвобождением лекарственных веществ на основе гелей.

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!**