



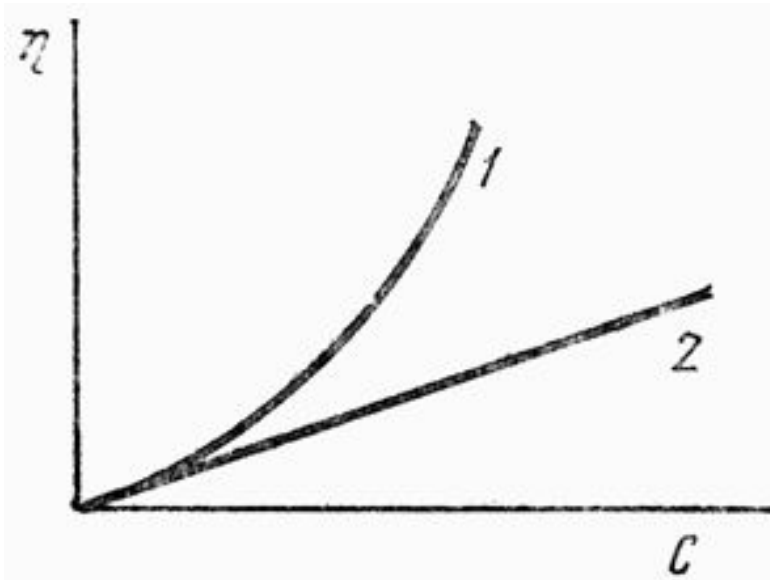
Кафедра общей и медицинской химии

Лекция

"Гели."

3. Удельная вязкость

Удельная вязкость показывает возрастание относительной вязкости по сравнению с растворителем.



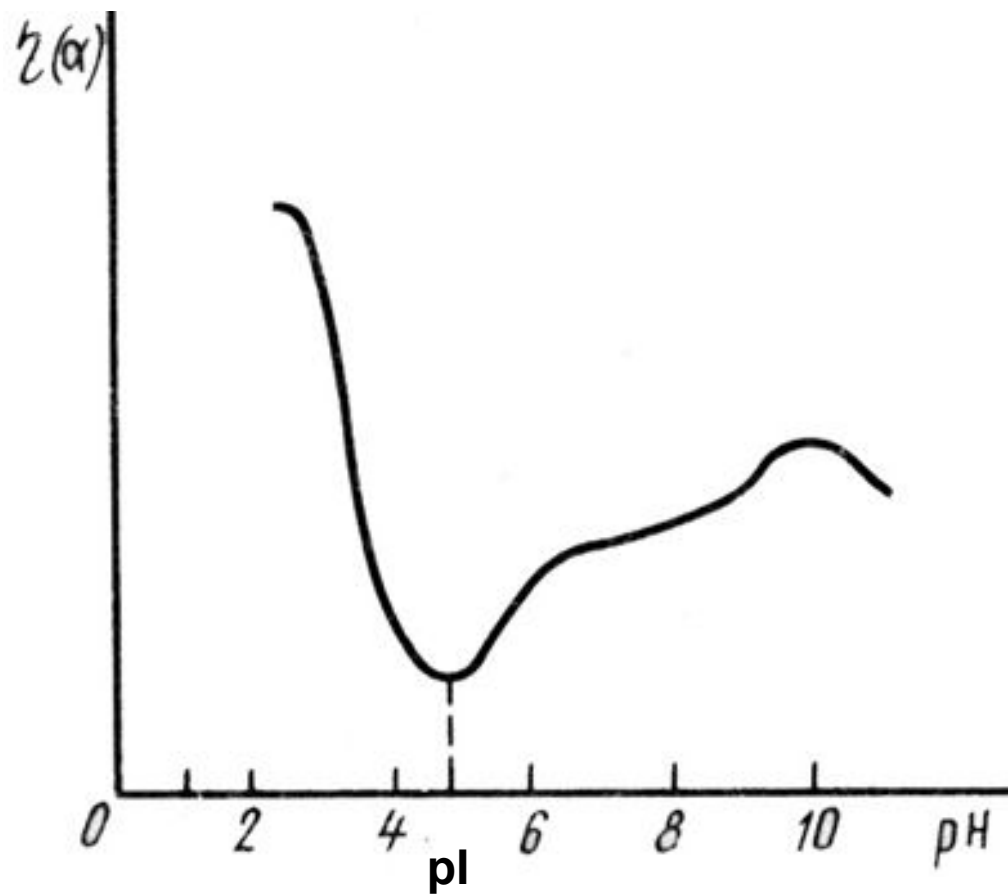
$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Вышеприведенная формула оказалась неприменима для растворов ВМС.

При неизменной концентрации $\eta_{\text{уд}}$ для них увеличивается с ростом M .

Причина - макромолекулы оказывают относительно большее сопротивление потоку.

Зависимость вязкости раствора желатина от pH среды.



В изoeлектрической точке вязкость ВМС минимальна!!

4. Приведенная вязкость

Учитывает влияние концентрации ВМС
на взаимодействие между молекулами

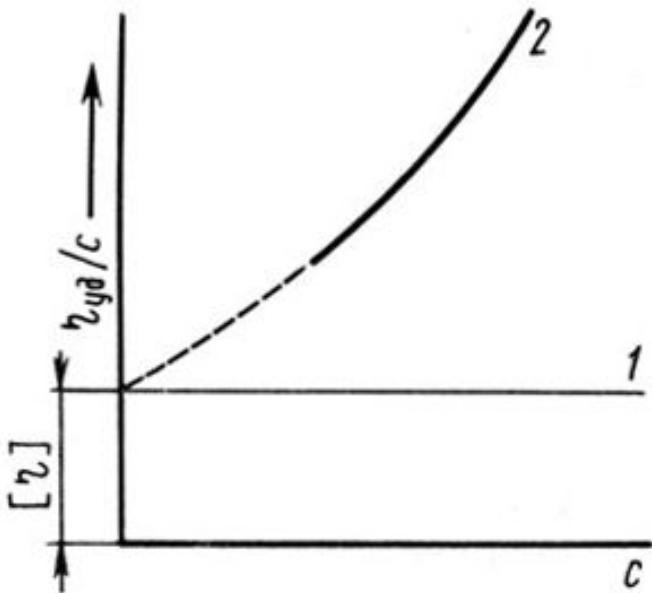
$$\eta_{\text{привед}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{c}$$

Приведенная вязкость раствора полимера не должна зависеть от концентрации, однако у большинства из них она возрастает с увеличением концентрации в результате взаимодействия макромолекул

5. Характеристическая вязкость

Отражает вязкость идеального раствора ВМС, когда отсутствует взаимодействие между молекулами.

Поскольку $\eta_{\text{привед}}$ зависит от концентрации ВМС, приходится вводить еще одну величину - $\eta_{\text{хар}}$ (собственную или характеристическую вязкость), которую получают путем экстраполяции на нулевую концентрацию.

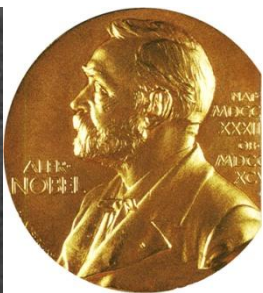


$$[\eta_{\text{хар}}] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}.$$

Зависимость приведенной вязкости от концентрации C полимера:

1 – раствор с приведенной вязкостью, не зависящей от C ;

2 – раствор, приведенная вязкость которого увеличивается с ростом C .



Штаудингер установил
зависимость характеристической
вязкости вязкости раствора от
молекулярной массы полимера

$$[\eta] = KM$$

Герман Штаудингер
(23.03 1881 – 8.09.1965)

Нобелевская премия по химии
(1953)

**«за исследования в области
химии высокомолекулярных
веществ»**

K - постоянная для всего
полимергомологического ряда,
определяемая криоскопически
в растворах низших его членов.

Дальнейшие исследования показали, что уравнение Штаудингера описывает лишь предельный случай, выполняющийся в отсутствие взаимодействия между макромолекулами и при их предельном выпрямлении.

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка

Учитывает взаимодействие макромолекул и изменения константы K (экспериментально определяемой для макромолекул разной длины)

$$[\eta]_{\text{хар}} = KM^{\alpha}$$

$$M = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]}{K}}$$

Величина α зависит от формы макромолекул ($0.5 < \alpha < 1$).

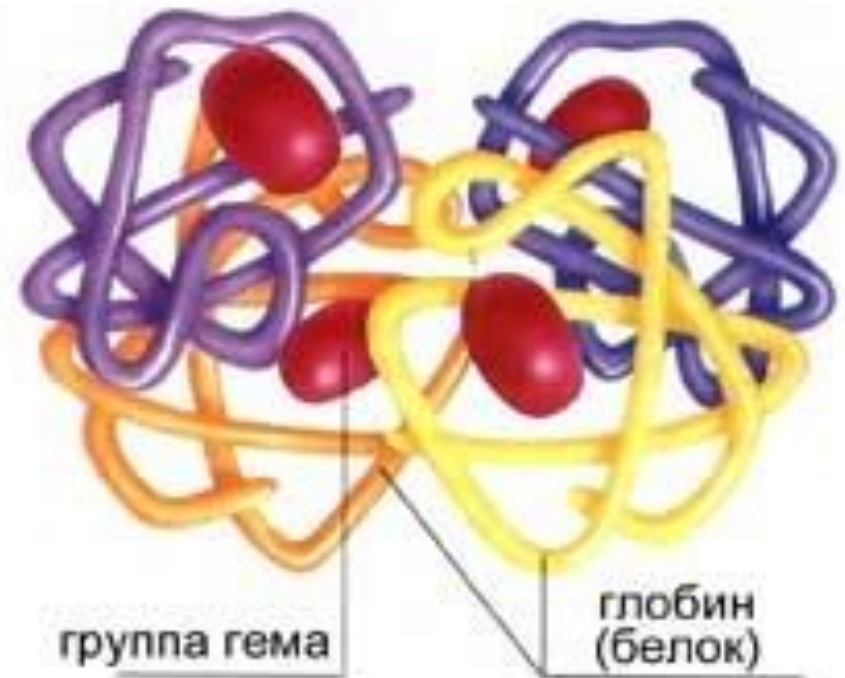
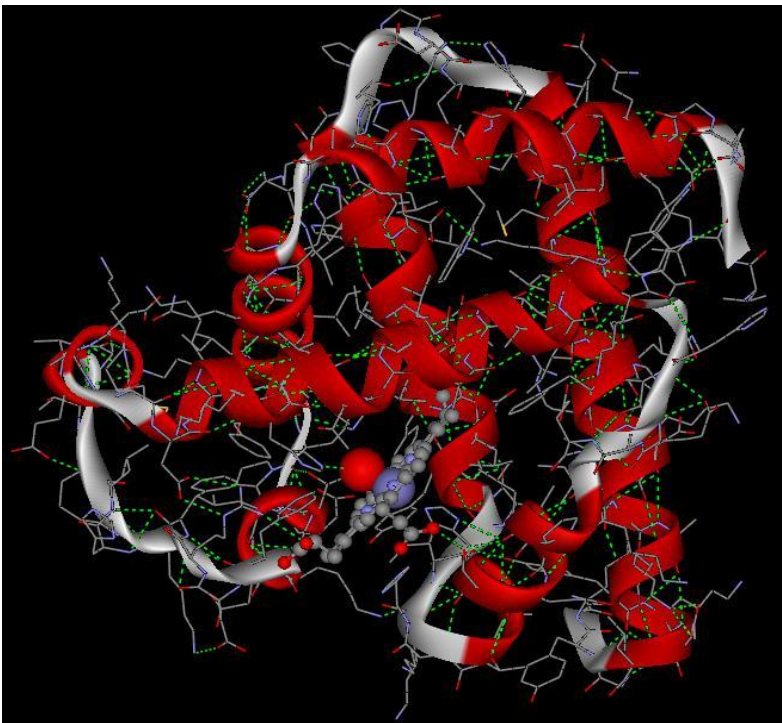
В общем случае, с увеличением жесткости макромолекул величина α приближается к 1.

Для жестких (палочки) полимеров $\alpha=1$, приведенная вязкость перестает зависеть от формы макромолекул,
и уравнение переходит в уравнение Штаудингера.

$$[\eta]_{\text{хар}} = KM$$

Для глобулярных белков, форма которых близка к шарообразной, показатель α составляет около 0.5 (миоглобин).

Для молекул с конформацией беспорядочного клубка, показатель степени возрастает.



**Характеристическая вязкость используется
для определения молекулярной массы ВМС**

$$[\eta]_{\text{хар}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}. \quad M = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]}{K}}$$

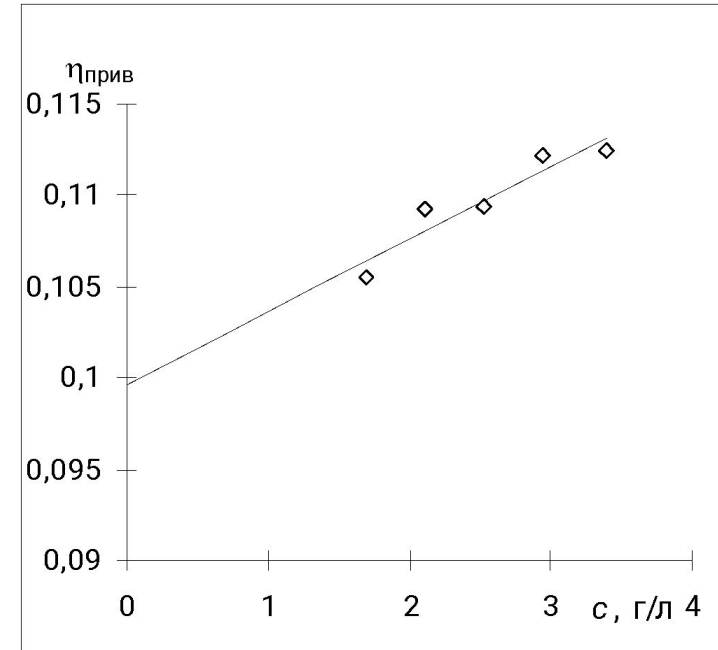
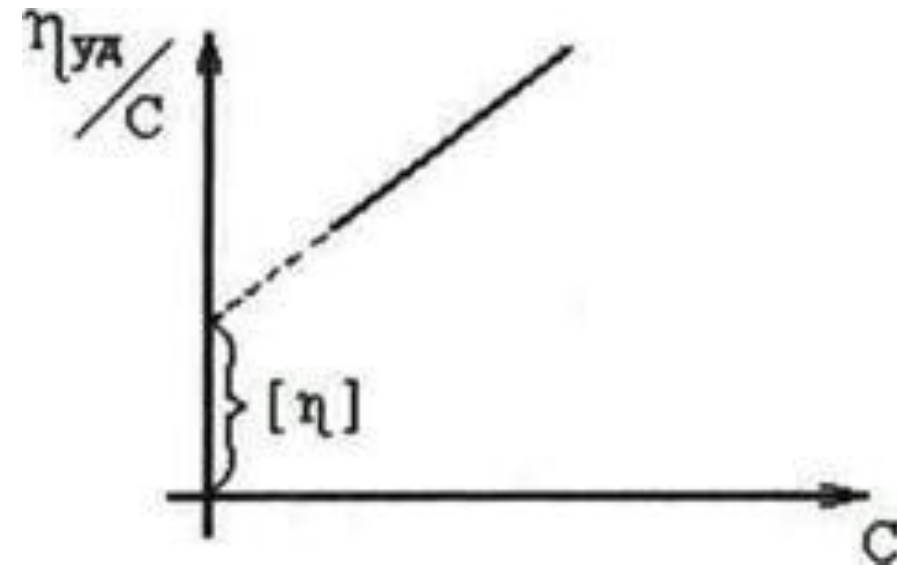


Рис._. Зависимость приведённой вязкости растворов ВМС от концентрации.

6. Аномальная вязкость (зависит от давления)

Для растворов высокополимеров и коллоидов с анизометрическими частицами значение вязкости уменьшается с увеличением давления, под которым происходит течение жидкости. С увеличением давления частицы ориентируются по направлению потока, оказывая меньшее сопротивление.



NB!!!

Вязкость растворов ВМС падает с ростом температуры вследствие затруднения образования структур.
Добавление минеральных веществ значительно повышает их вязкость.

Сравнение свойств растворов ВМС и свойств золей

<i>ЗОЛИ</i>	<i>ВМС</i>
1. Способы получения	
Конденсационные, дисперсионные методы (механические, химические, физические).	Реакции полимеризации, поликонденсации с последующим самопроизвольным растворением (неограниченное набухание).
2. Взаимодействие фаз	
Гетерогенная система, $\Gamma = \sigma \cdot S$	Гомогенная система (нет границы раздела фаз).
3. Устойчивость	
Термодинамически неустойчивы из-за границы раздела фаз. Обязательно присутствие стабилизатора.	Термодинамически устойчивы - нет границы раздела фаз.
4. Максимальная концентрация	
3%	15% (в зависимости от макромолекул)
5. Влияние электролита	
Небольшое количество – стабилизация, увеличение концентрации – коагуляция – перезарядка золей.	Высаливание – процесс осаждения белков под действием электролита (процес обратимый!).
6. Образование заряда	
За счет потенциал-определяющих ионов.	За счет диссоциации ионогенных групп.

7. Оптические свойства	
1). Четкий конус Тиндаля 2). Закон Релея: $I = kI_o \cdot \frac{nV^2}{\lambda^4}$, светорассеивание	1). Размытый конус Тиндаля; 2). Мутность раствора: $\tau = \text{НМС}$.
8. Обратимость	
Необратимые системы.	Обратимые системы (высаливание).
9. Вязкость растворов	
Вязкость раствора близка к вязкости растворителя.	Вязкость раствора достаточно велика.
10. Броуновское движение	
Формула Эйнштейна: $\frac{\Delta X^2}{t} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}$	Замедленно
11. Скорость диффузии	
Закон Фика: $\Delta m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta X} \cdot \Delta t$	Мала.
12. Способность проходить через мембраны	
Не проходят.	Не проходят.
13. Осмотическое давление	
Невелико: $P = C_M RT$	Значительно выше:

Агрегативная устойчивость.

**Нарушение агрегативной
устойчивости.**

Высаливание. Коацервация

Высаливание

Нарушить устойчивость растворов полимеров можно путем понижения растворимости ВМС – введением электролитов или неэлектролитов (жидкостей, плохо растворяющих данный полимер - этанол, ацетон).

Высаливание - обратимый процесс осаждения ВМС из раствора при добавлении высоко концентрированных растворов электролитов



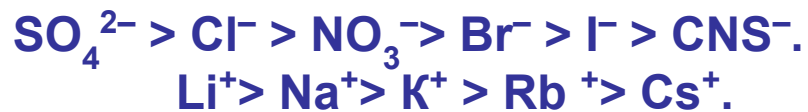
Причина - дегидратация молекул ВМС.

Порог высаливания – минимальная концентрация электролита, при которой наступает осаждение полимера.

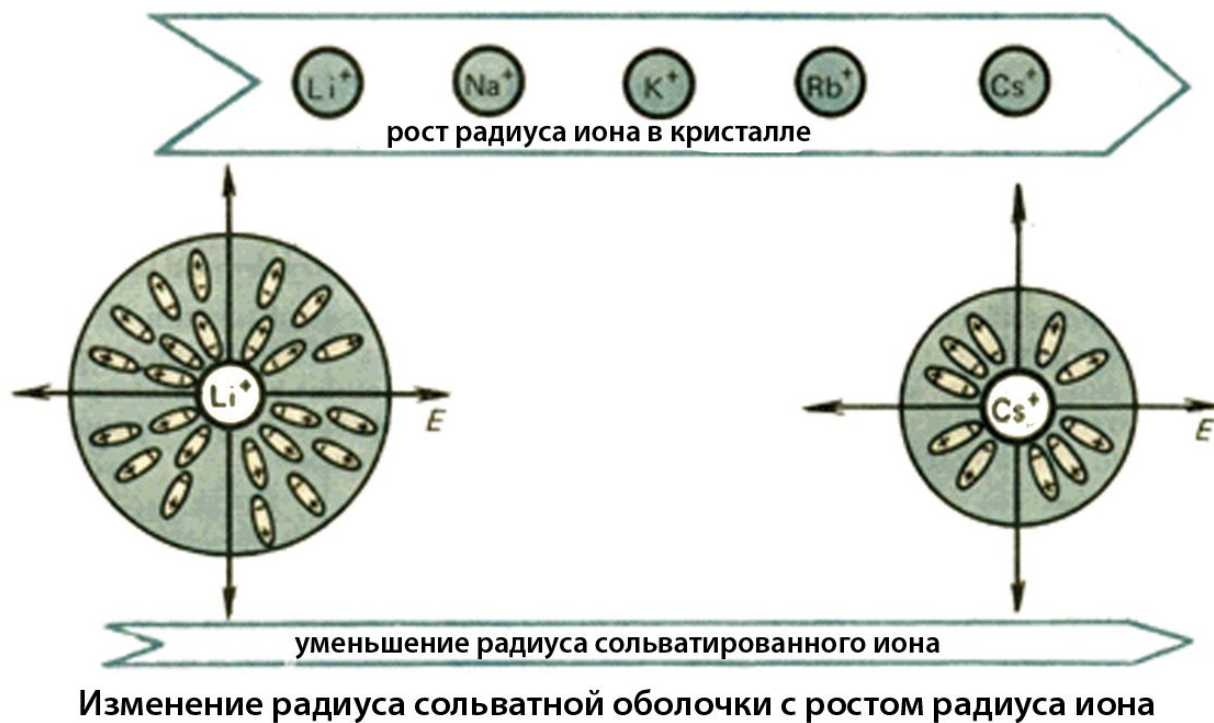
Внешне процесс сходен с коагуляцией, однако требует большей концентрации электролита, не подчиняется правилу Шульце–Гарди и является обратимым процессом!!!



Максимальный высаливающий эффект вызывают первые члены лиотропных рядов:



Последние члены лиотропного ряда анионов препятствуют высаливанию, поскольку адсорбируются на молекулы ВМС, притягивая собственную гидратную оболочку!



Процесс высаливания (в комбинации с растворителями и температурой) позволяет выделить из сыворотки крови до 12 различных белков!

Некоторые белки обладают стойкостью к высаливанию. При посолке мяса или рыбы в рассол переходят значительные количества белковых веществ, которые остаются в нем в состоянии прочной взвеси и золя. Такая высокая стойкость объясняется их особо сильной гидратацией.



**К.Петров-Водкин
«Натюрморт»**

Высаливание имеет большое практическое значение в целом ряде технологических процессов: в мыловарении, в производстве красителей, канифоли и многих искусственных волокон.

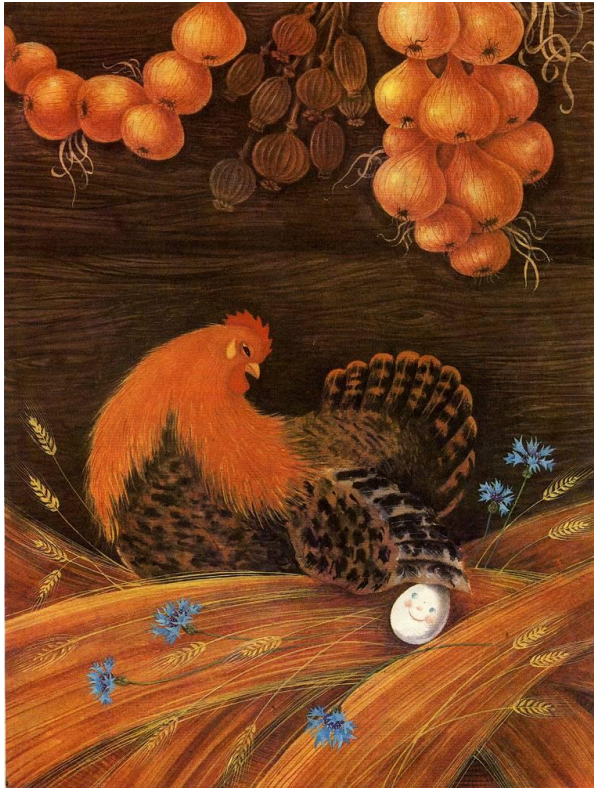


Денатурация

- необратимое нарушение устойчивости белка при нагревании, действия спирта, лучистой энергии, концентрированных кислот и щелочей, связанное с резким уменьшением растворимости белка в воде.

Денатурация связана с определенными структурными изменениями самой молекулы белка, протекающими без разрыва внутренних пептидных связей.

При денатурации происходит раскручивание цепей. Освобождающиеся концевые группы образуют межмолекулярные связи, вследствие чего происходит коагуляция белка.



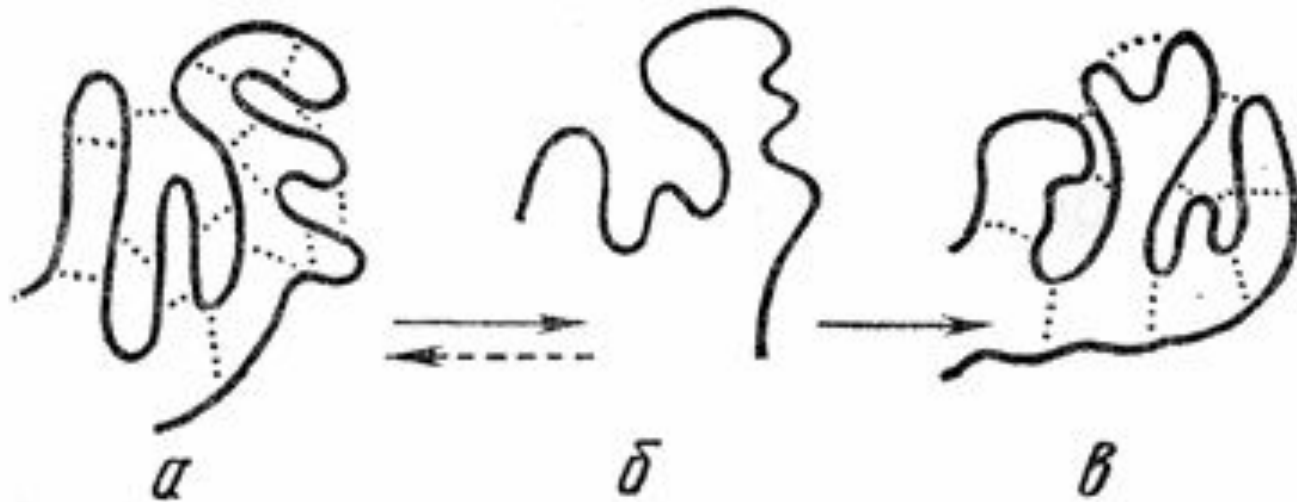
Тепловая денатурация происходит только в присутствии воды.

Процесс тепловой денатурации необратим, белки утрачивают способность к набуханию.

При нагревании сухого яичного белка до 100 °С денатурации не происходит!



Добавление к раствору белков некоторых веществ, например сахарозы, в значительной мере предохраняет их от денатурации.



Изменение формы полипептидной цепи при переходе белка из нативного (а) состояния через промежуточное (б) к денатурированной форме (в)

Коацервация

- процесс самопроизвольного расслоение на две несмешивающиеся фазы в растворах с достаточно высокой концентрацией ВМС.

Одна фаза представляет собой концентрированный раствор полимера- коацерват, другая - разбавленный раствор полимера.

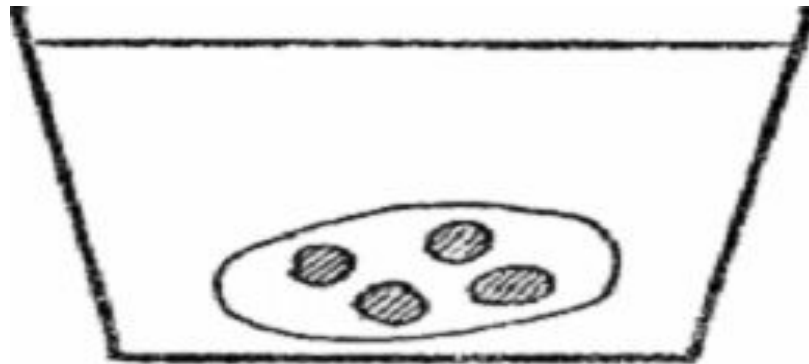
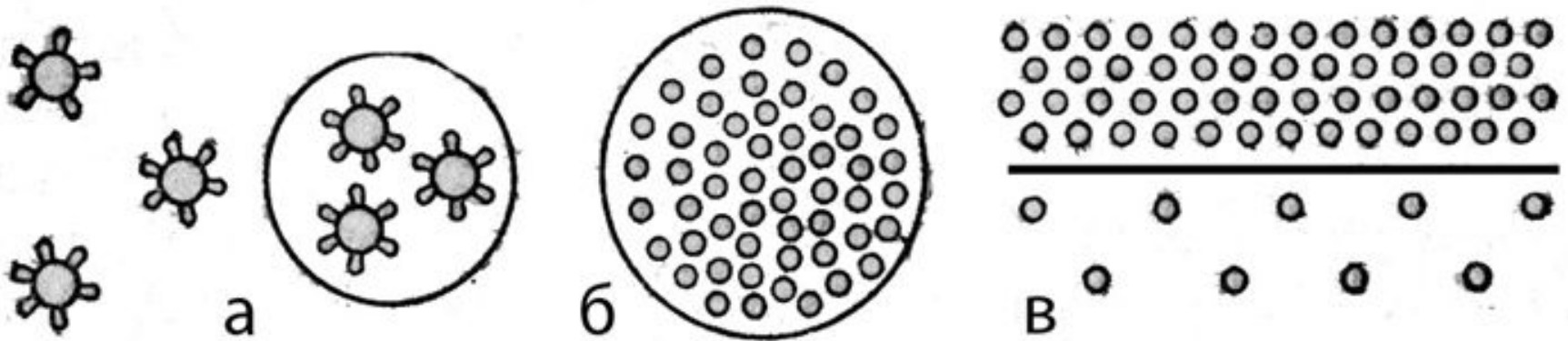


Схема коацервации:

а — образование первичной ультрамикроскопической капельки из гидратированных макромолекул;

б — вторичная капелька из «роя» первичных;

в — расслоение раствора с коацерватом наверху

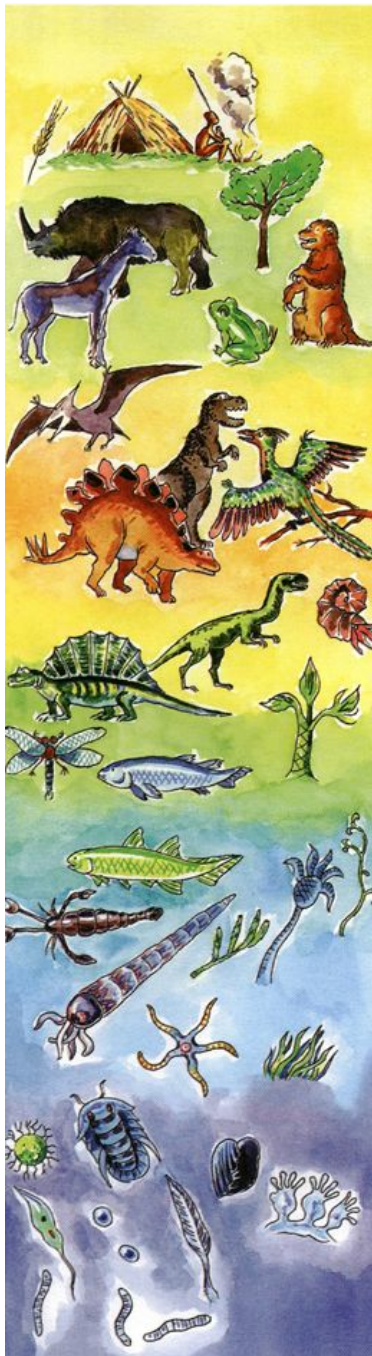


Явление коацервации лежит в основе анестезии.



Неэлектролиты, особенно летучие, легко проникают сквозь клеточные мембраны и, структурируя вокруг себя «рыхлую» воду, способствуют дегидратации молекул биосубстратов, включая те, из которых построены рецепторы.

Введение анестетиков приводит к коацервации с появлением новой границы раздела вокруг рецептора, служащей препятствием для диффузии катионов калия и натрия, необходимых для передачи нервного импульса от рецептора данной клетки к клеткам мозга.



Самопроизвольное образование коацерватов в мировом океане лежит в основе гипотезы А.И.Опарина (1922) о происхождении жизни.

Коацервация является процессом самоорганизации и структурирования органических веществ в водной среде в самостоятельную фазу

Процессу коацервации способствует высокая концентрация ВМС, введение в раствор электролитов или неэлектролитов, низкая температура, изменение рН среды, а также воздействие различных полей.

Коацервацию используют в фармацевтической практике при микрокапсулировании !

Лекарство измельчают в растворе полимера, а затем вызывают образование мелких капель коацервата. Для этого охлаждают или изменяют кислотность, частично испаряют растворитель или вводят высаливатель. Капли оседают на поверхности капсулируемых частиц.



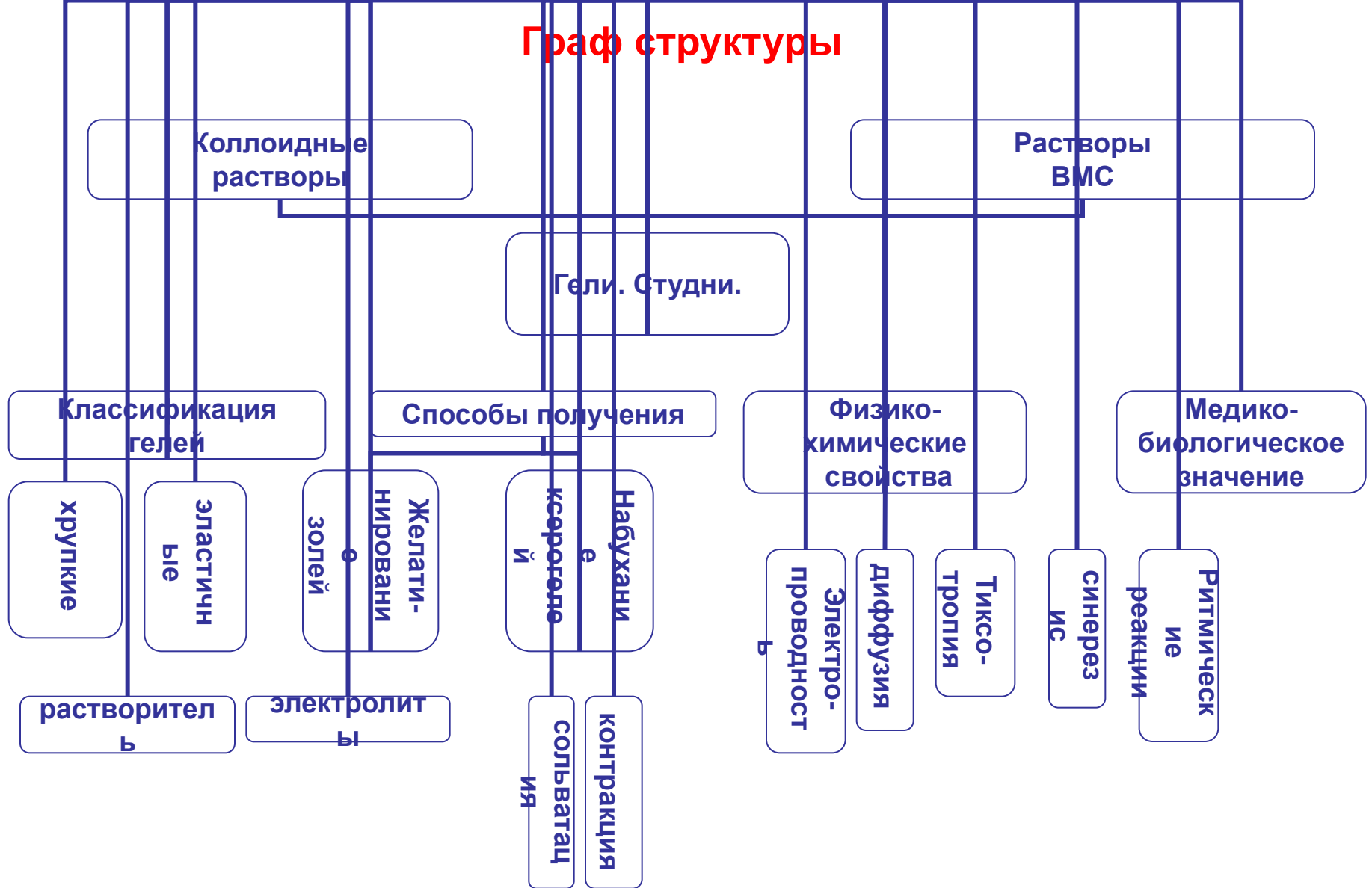
Микрокапсулирование способствует устойчивости и увеличению длительности (пролонгации) действия лекарств.

В научных исследованиях микрокапсулы используются как модель живой клетки.



Спасибо за внимание!

Граф структуры



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



Классификация ксерогелей

По отношению к высушиванию ксерогели делятся на 2 типа:

1. Хрупкие гели
2. Эластичные гели (студни)

Хрупкие гели

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)

- **Эластичные гели (студни)** образуются цепными молекулами желатина, агар-агара, каучука .
- **Поглощают** только те жидкости, которые сходны с ними по своему химическому составу или в которых вещество студня может существовать в виде жидкого раствора.
- Поглощение жидкости эластичным студнем **сопровождается сильным увеличением объема.**



Различия между студнями и гелями.

Гель	Студень
Образуется желатинированием зелей.	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.

Способы получения

1. Желатинирование (гелеобразование) (золь → гель)

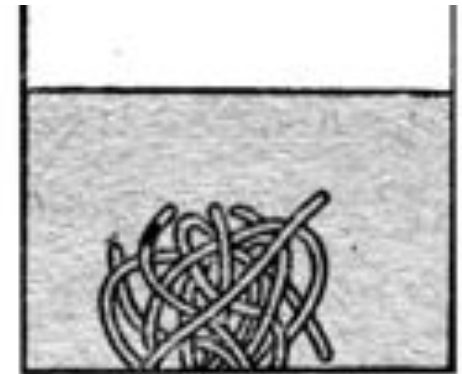
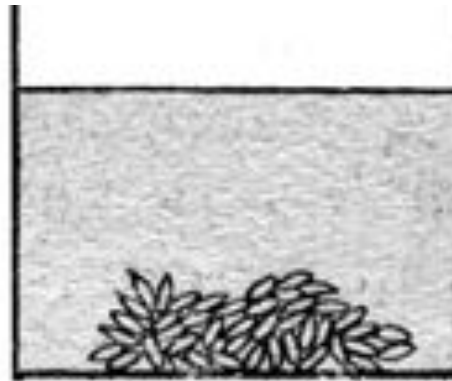
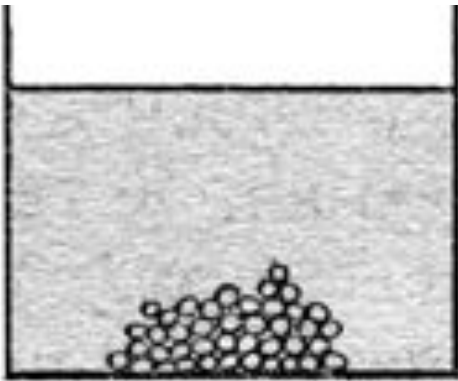
2. Застудневание (раствор ВМС → **эластический студень**)

3. Ограниченное набухание (полимер → **эластический студень**)

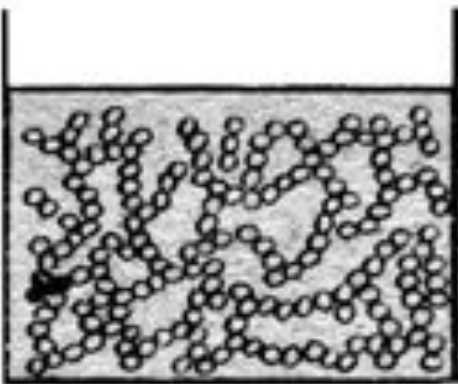


Процесс желатинирования (гелеобразования) - превращение жидкой коллоидной системы в твердообразную, причем дисперсная фаза и дисперсионная среда не разделяются.

Схема объединения частиц различной формы



при коагуляции



при желатинировании

Застудневание

-процесс образования эластичных гелей – **студней** – в результате возникновения внутренних структур.

Факторы, влияющие на застудневание

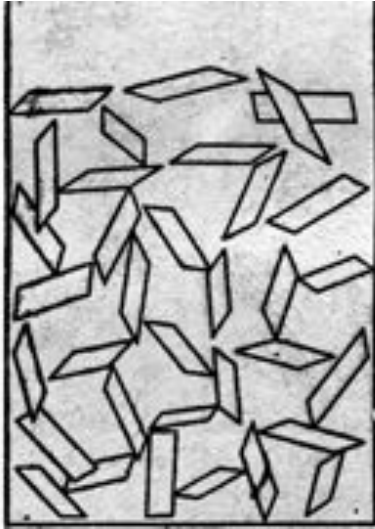
1. Природа ВМС
2. Температура
3. Концентрация
4. Добавление электролитов (лиотропный ряд)
5. Кислотность раствора - pH



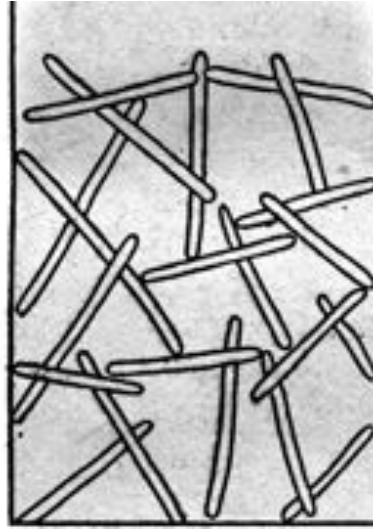
Факторы, влияющие на застудневание

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.



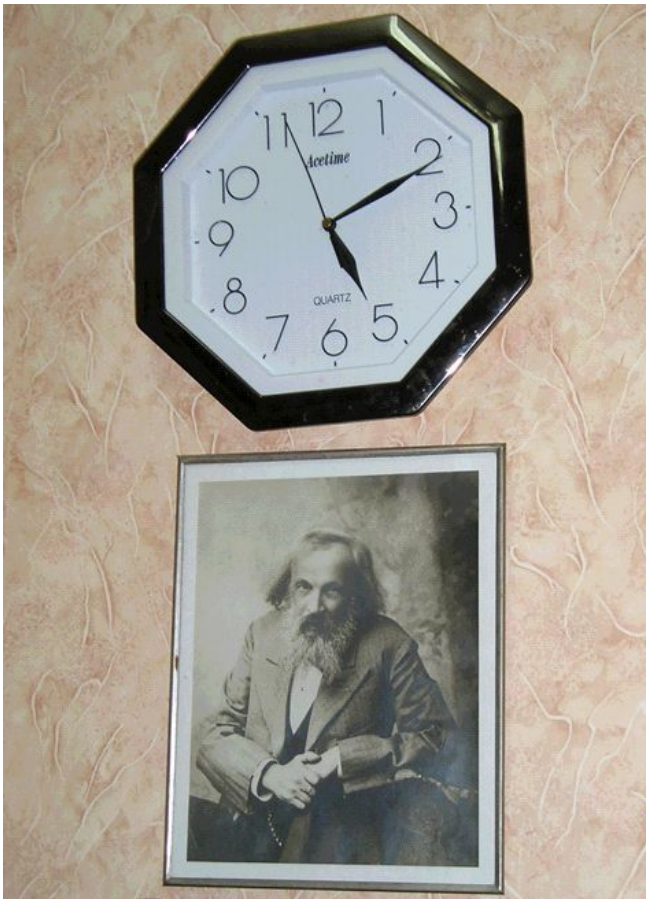
Глютин застудневает:
при 20°C в 5%-ном растворе,
при 0°C – в 0.25% растворе
(в 20 раз меньшей концентрации!)

Повышение температуры
препятствует студне- и
гелеобразованию.

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

2. Температура

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.

3. 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

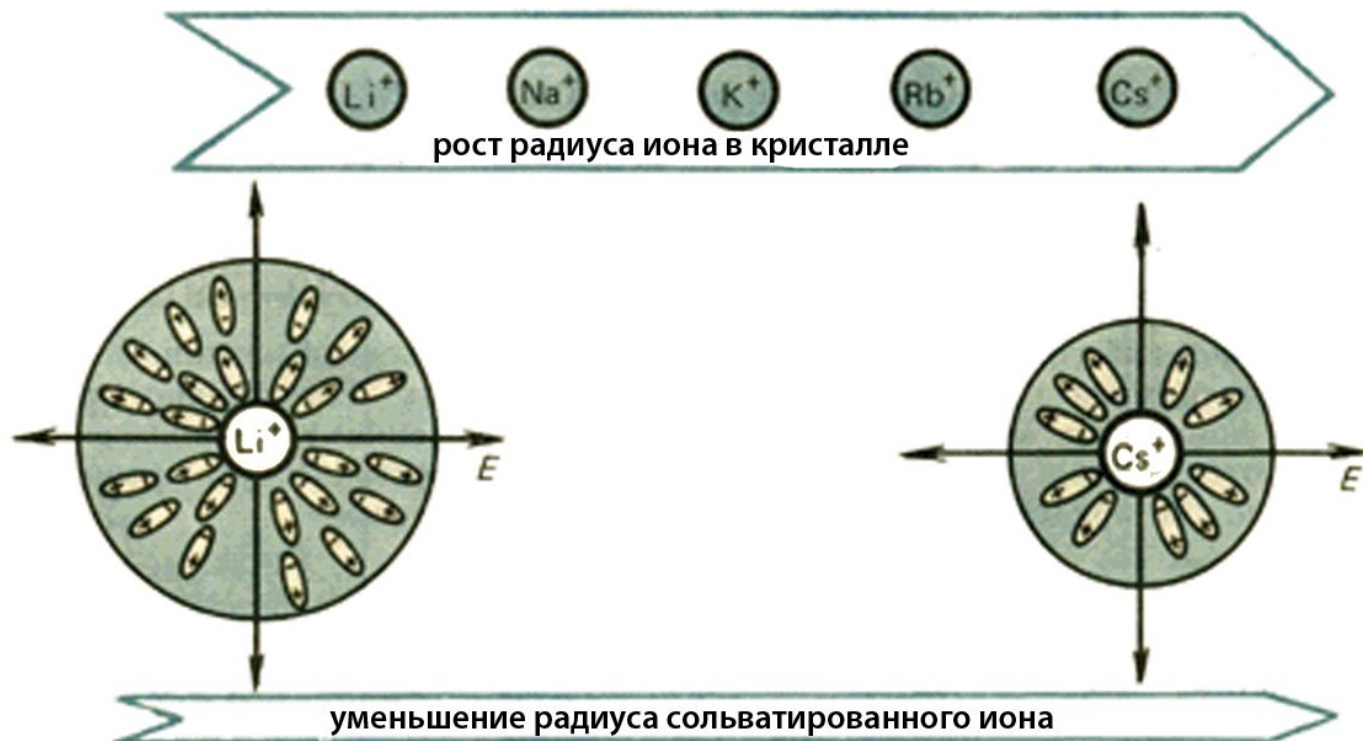
14% - вполне твердый

22% - можно растереть в
порошок

4. Добавление электролитов (действует прямой лиотропный ряд)



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



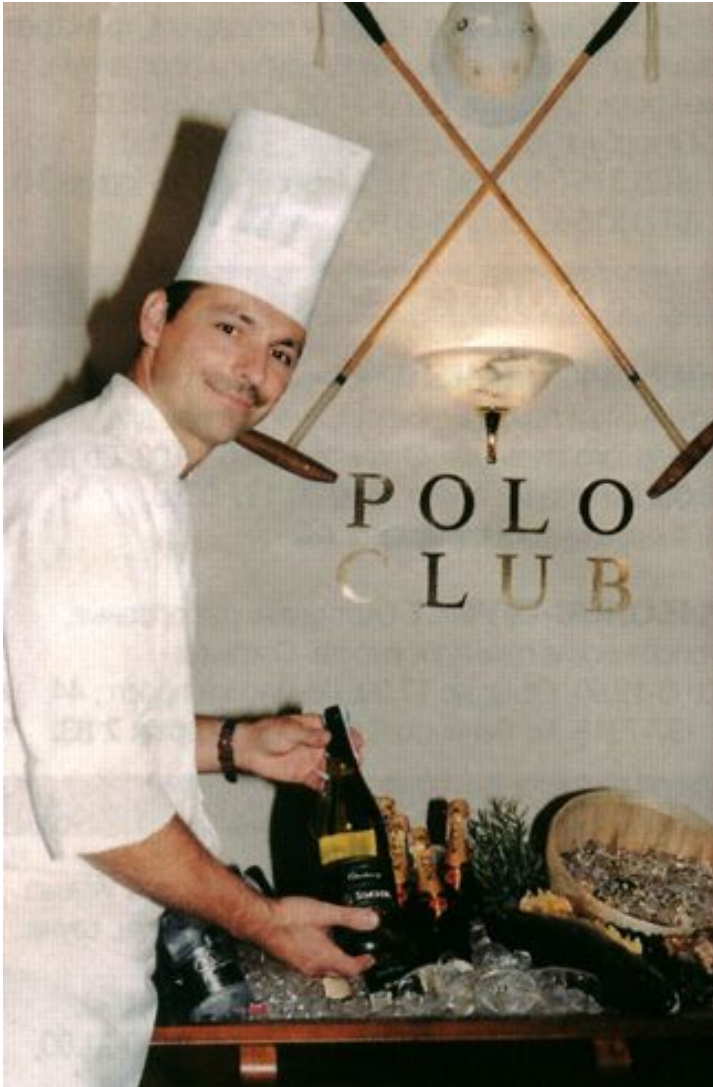
Изменение радиуса сольватной оболочки с ростом радиуса иона

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

Электролиты	Время желатини- рования, 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 желатини- рует
Роданид калия	То же

5. Кислотность раствора - pH

Застудневание максимально в изoeлектрической точке.

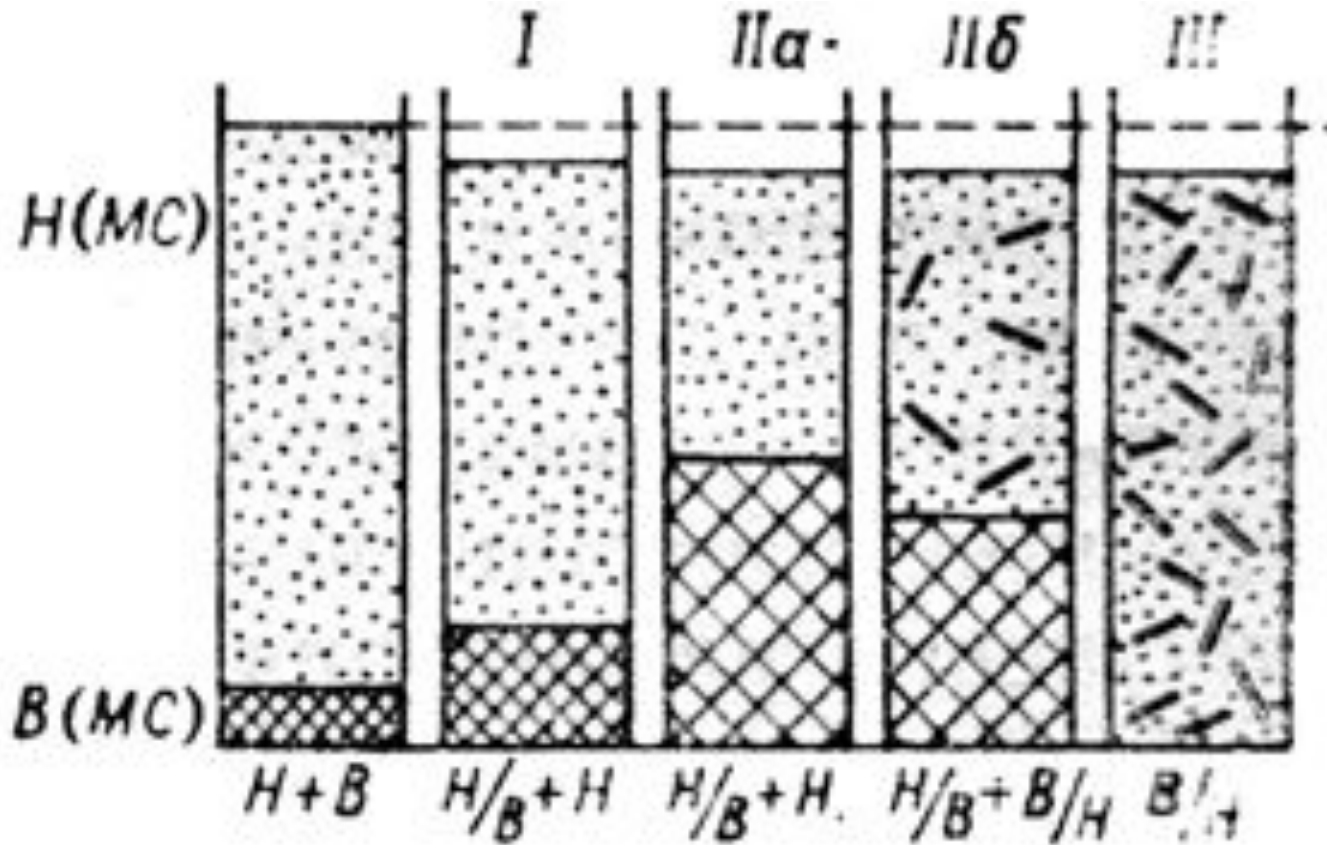


Советы повару:

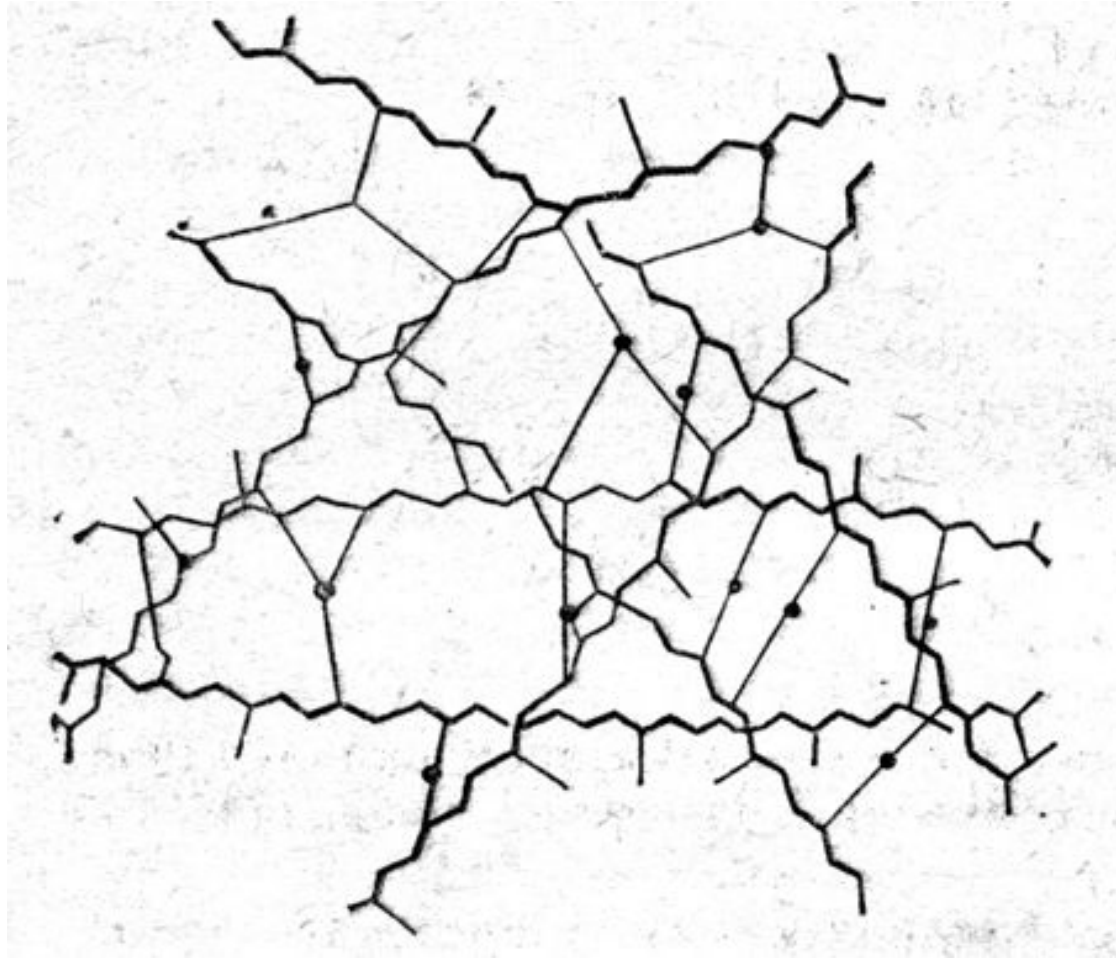
- ✓ Не жалеем мяса
(в крайнем случае –
добавляем желатин!)
- ✓ 2. Не забываем посолить
(влияние лиотропного ряда!)
- ✓ Добавляем немного уксуса или
лимонной кислоты
(изоэлектрическая точка белков
находится в слабокислой
среде)
- ✓ Застудневание ведем на холоду

Набухание

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



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



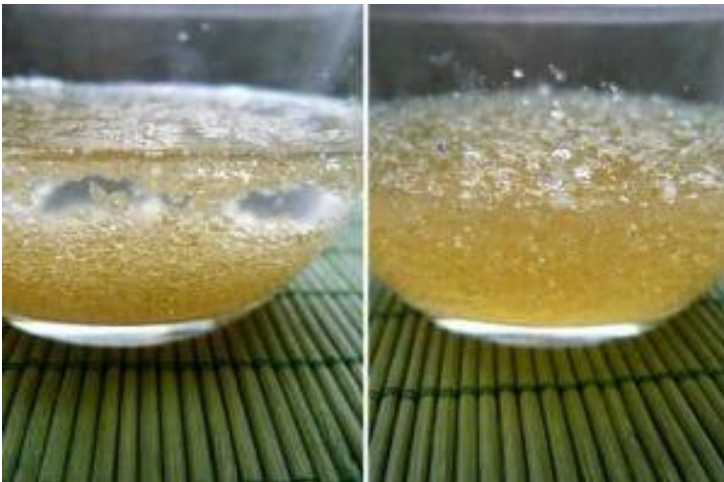
Молекулярная сеть (цитоскелет) гиалоплазмы

Явления, сопровождающие набухание:

1. Увеличение объёма и массы набухшего геля

2. Теплота набухания.

3. Давление набухания



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.

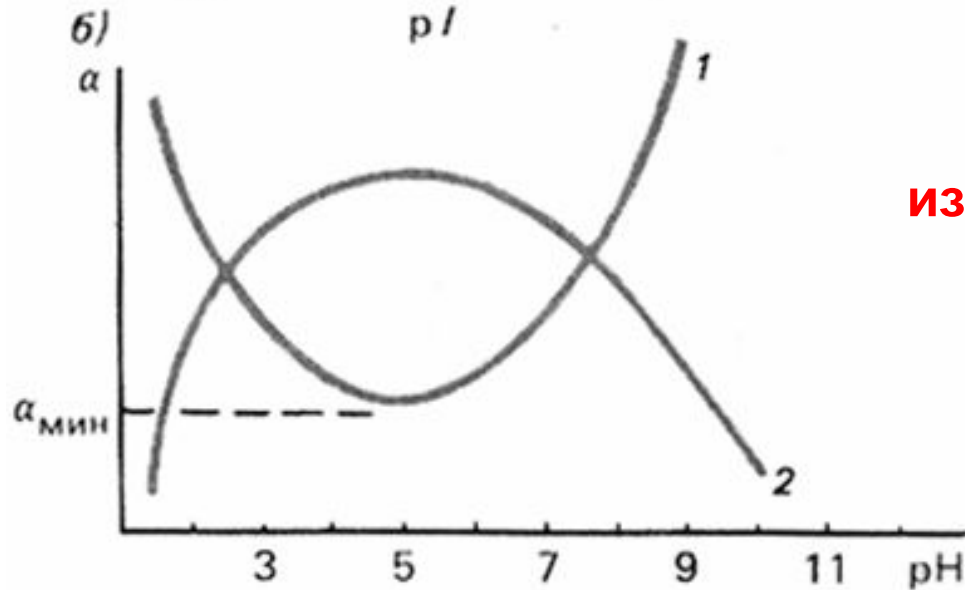
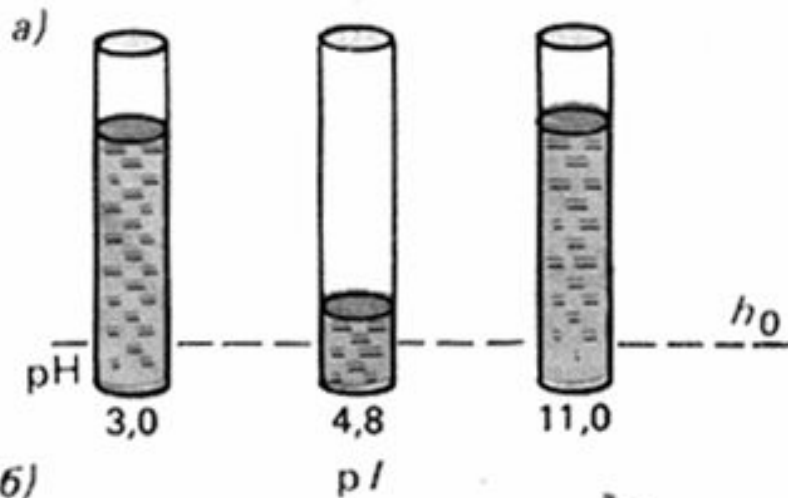
Желатин набухает ограниченно в холодной воде.

Каучуки (резины) ограниченно набухают в бензине.



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

По степени набухания можно определить ИЭТ белка!



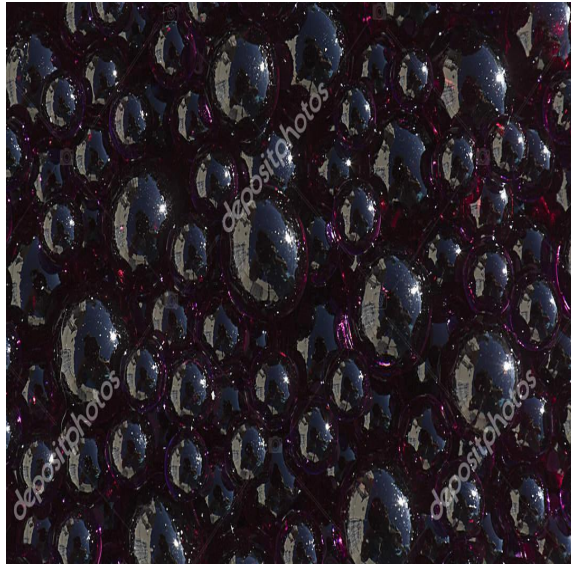
**Набухание минимально в
изоэлектрической точке белка!**

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

Теплота набухания

В основе процесса набухания лежит **гидратация** (сольватация) макромолекулярных цепей.

На первом этапе набухания выделяется **теплота набухания**, $-\Delta H$.



Давление набухания

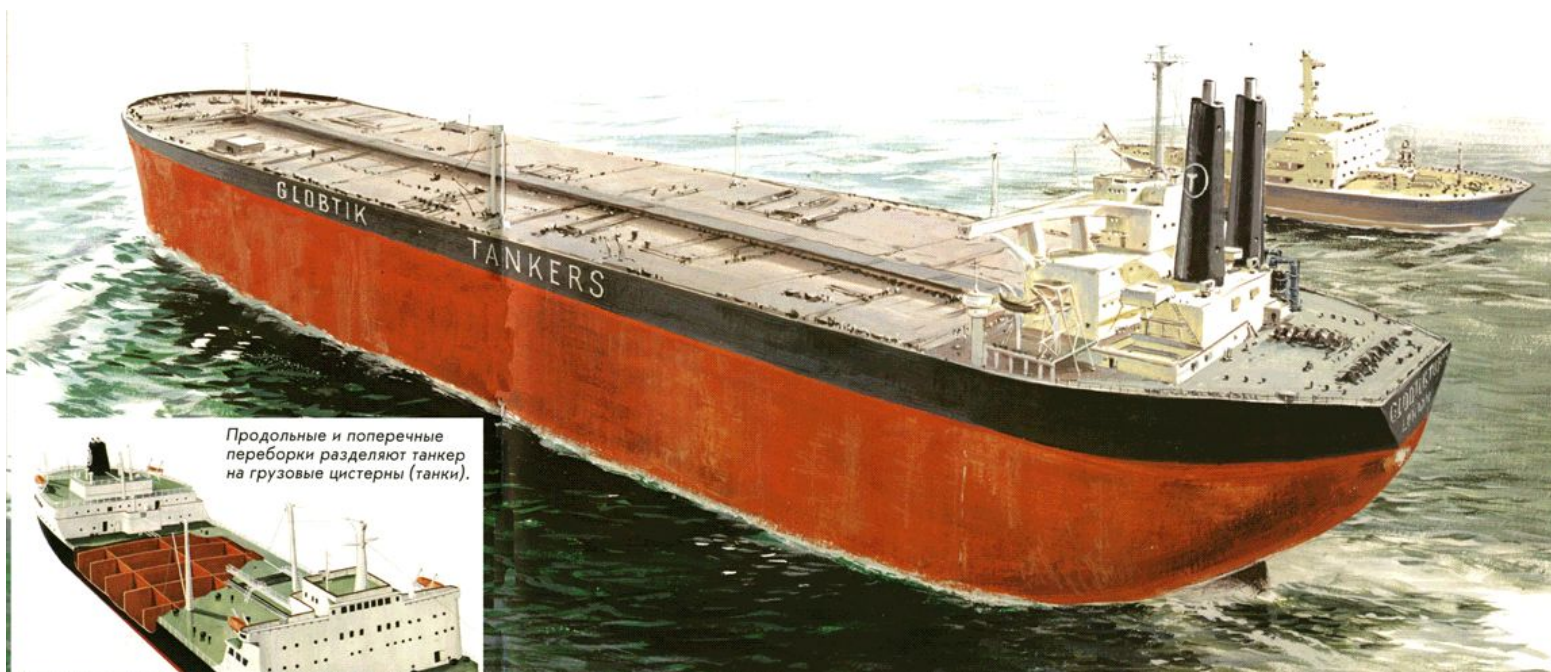
При набухании возникает давление набухания, достигающее иногда сотен мегапаскалей.

Уравнение Позняка

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

k* и *n - константы, зависящие от природы ВМС и растворителя;
c - концентрация сухого ВМС в набухающем студне.





Продольные и поперечные
переборки разделяют танкер
на грузовые цистерны (танки).



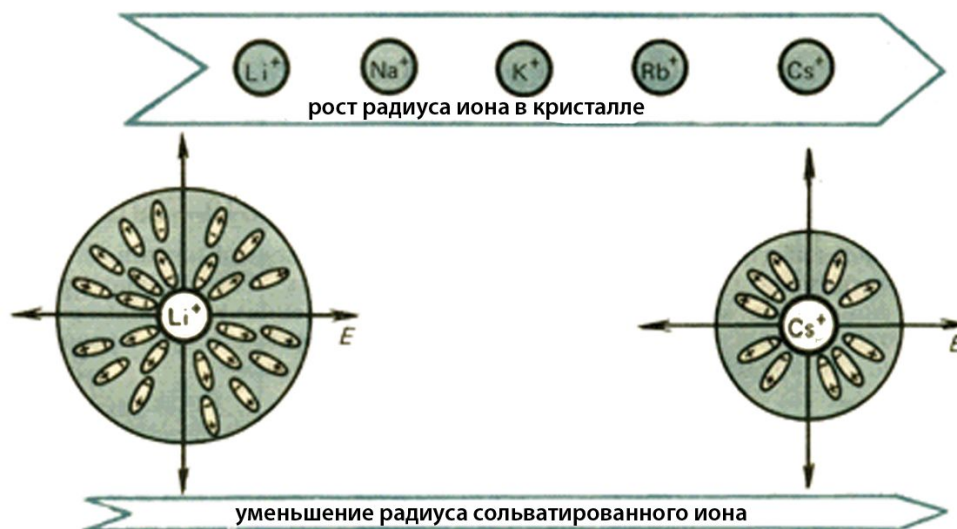
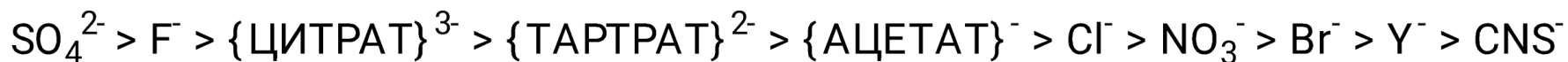
Факторы, влияющие на набухание.

- ✓ полярность растворителя и полимера
- ✓ температура
- ✓ pH раствора
- ✓ время набухания
- ✓ лиотропные ряды

Влияние лиотропных рядов

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

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

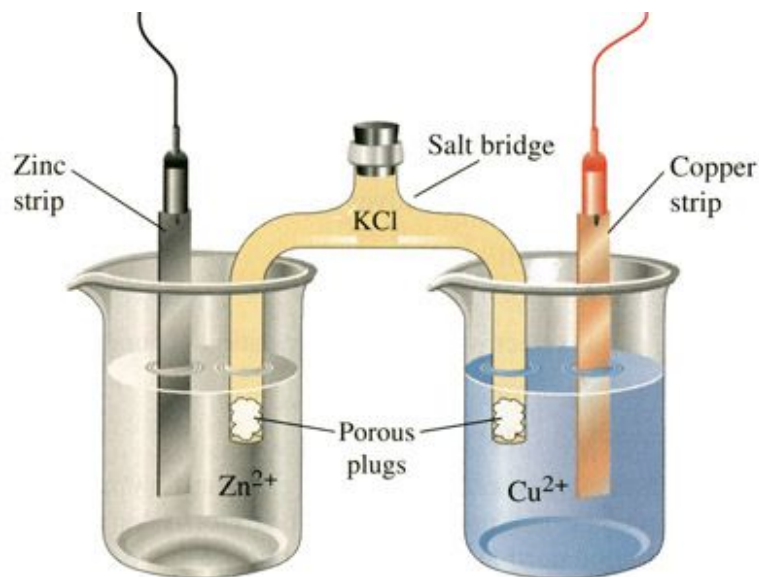


Свойства гелей

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.



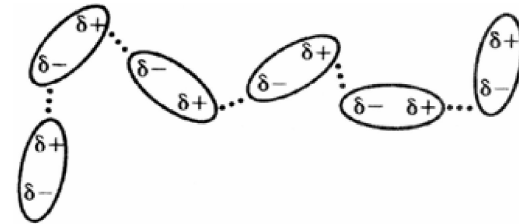
KCl применяется, поскольку подвижности ионов K^+ и Cl^- одинаковы и диффузионный потенциал практически равен нулю.

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

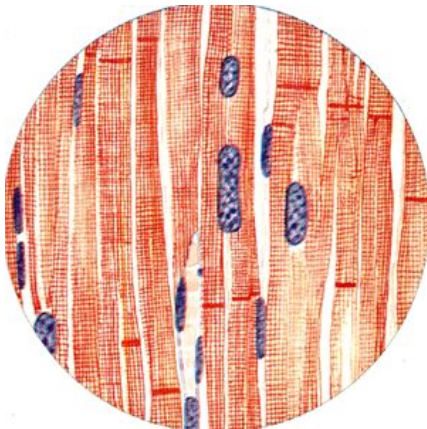
- ✓ большей плотностью;
- ✓ пониженной температурой замерзания (до -15°C и ниже);
- ✓ потерей растворяющей способности.





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 %.**

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.

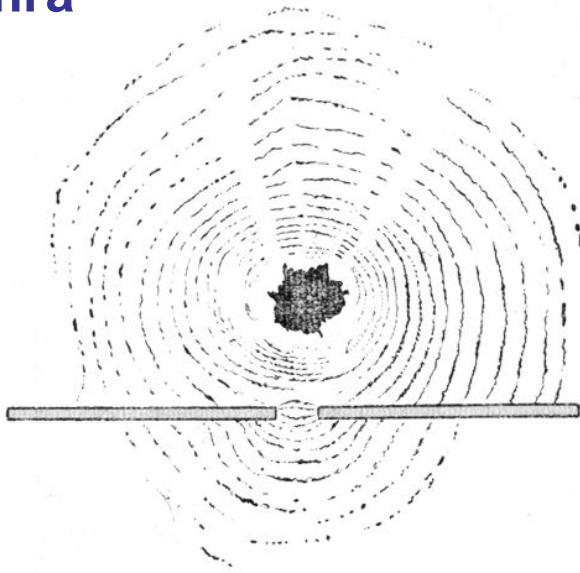
В студне кремниевой кислоты удалось вырастить кристаллы меди, серебра и золота величиной 3 мм!



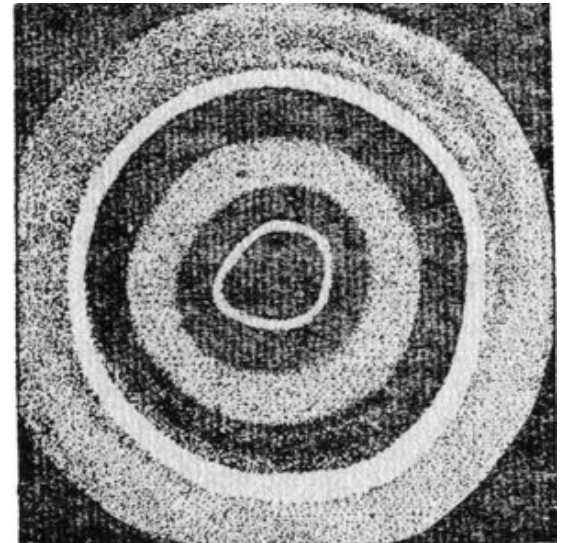
6. Ритмические реакции (кольца Лизеганга)

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

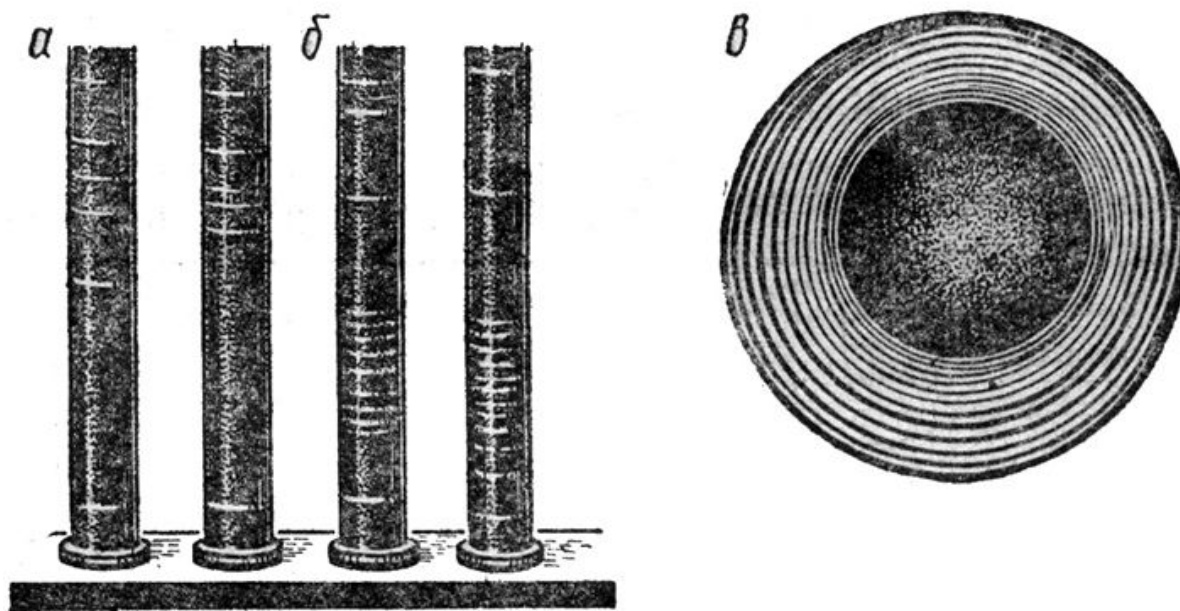


Волнообразное распределение
диффузионных колец в геле



Ритмические отложения
в агате

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



Периодические осадки $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (а, в) и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (б)

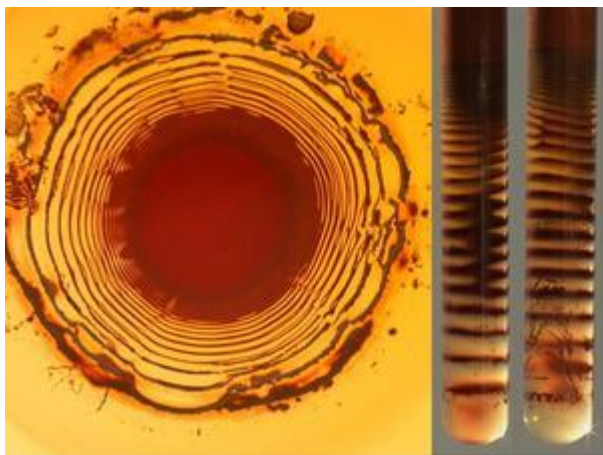


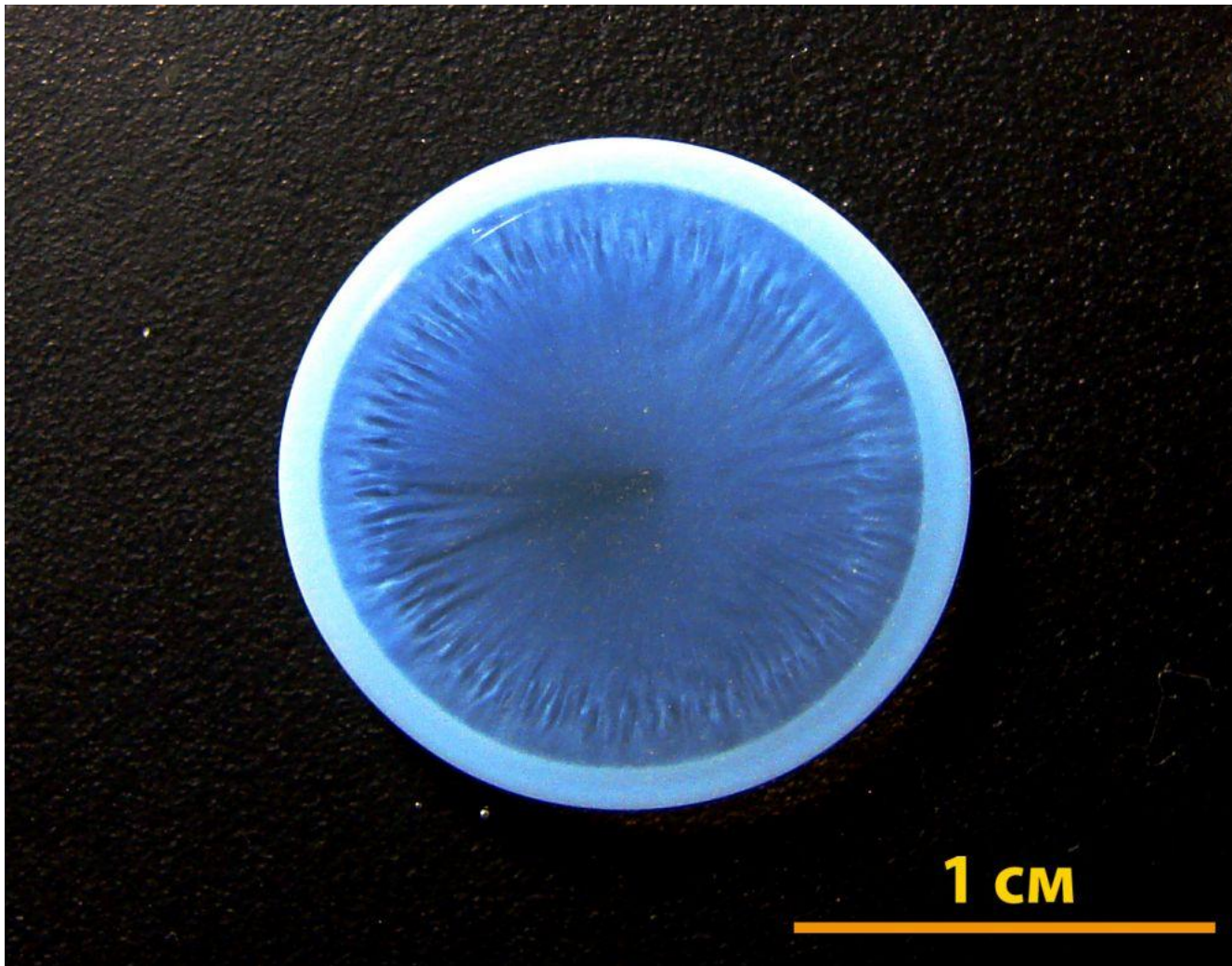
Раствор соли нитрата серебра диффундирует внутрь геля, где и образует осадок $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(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)

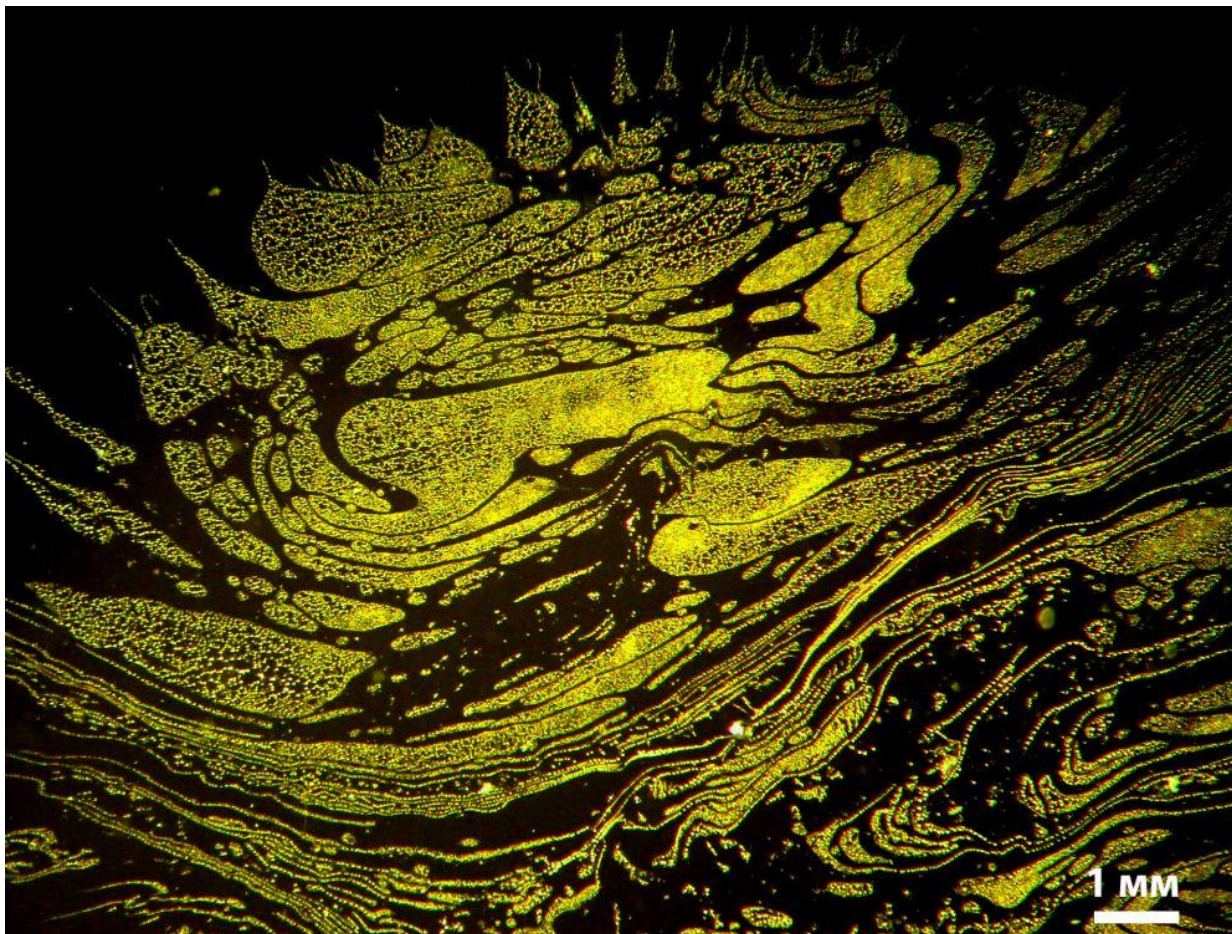




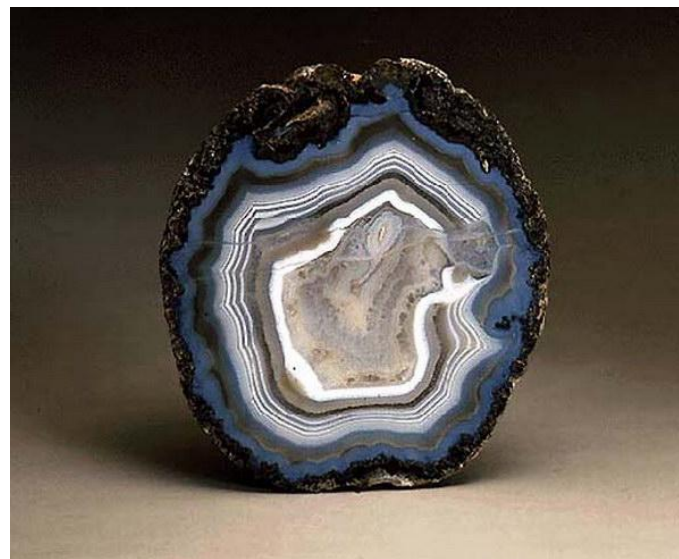
Формирование колец Лизеганга.



Экспериментально полученные кольца Лизеганга.



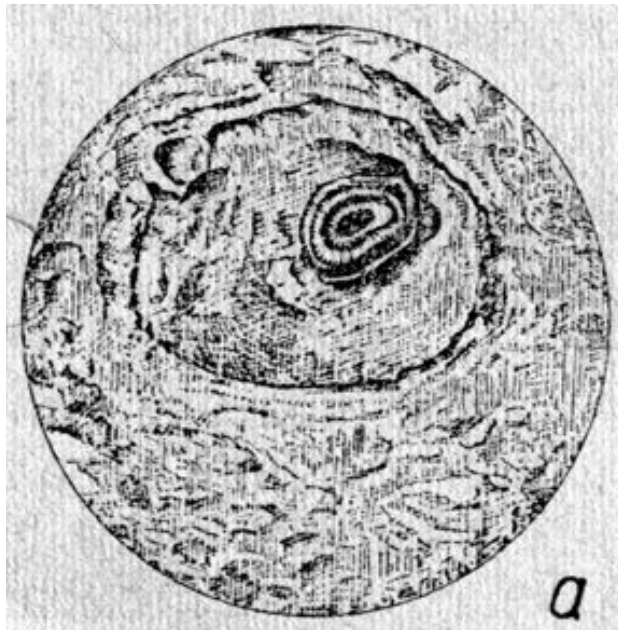
Загадочные узоры, напоминающие одно из направлений в изобразительном искусстве Японии - Укиё-э, являются интересным примером самоорганизации кристаллов сульфата марганца.



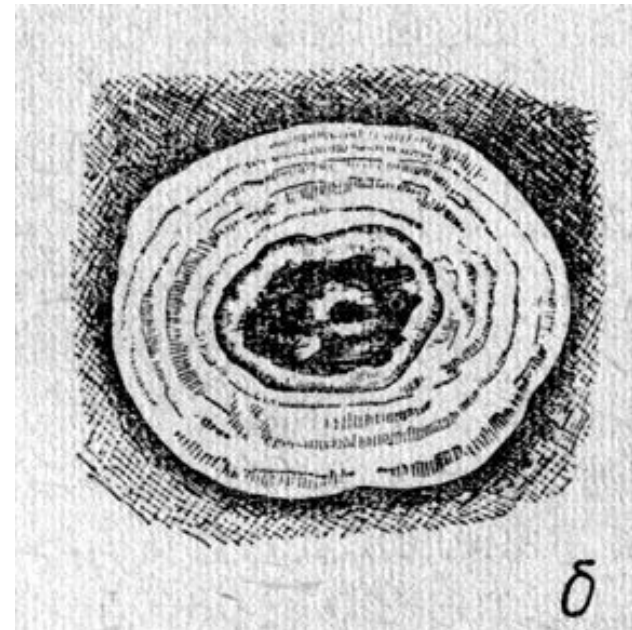
Кольца Лизеганага в структуре агата

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

Ритмические отложения в тканях животных организмов



Обызвествленный
туберкулезный очаг в легком



Почечный камень
(в центре - урат,
снаружи - скорлупа из фосфата)

Почечные камни различного состава и формы



Периодические реакции и окраска животных



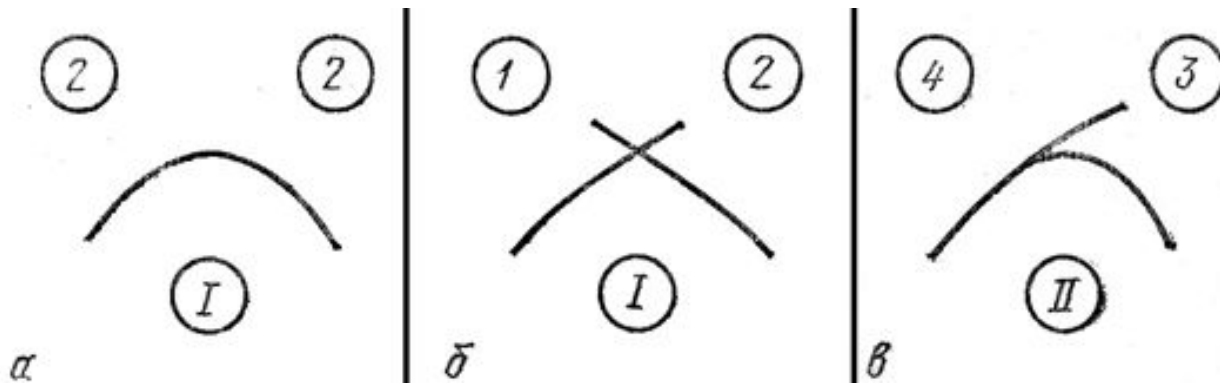
7. Иммунодиффузия в гелях.

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)



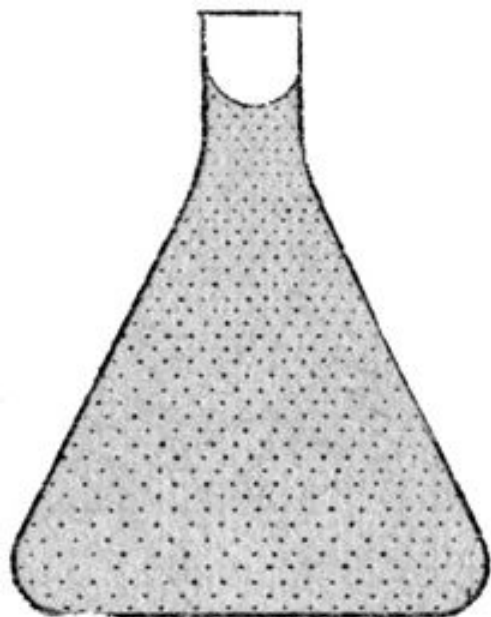
а – идентичные
антигены;

б – различные
антигены

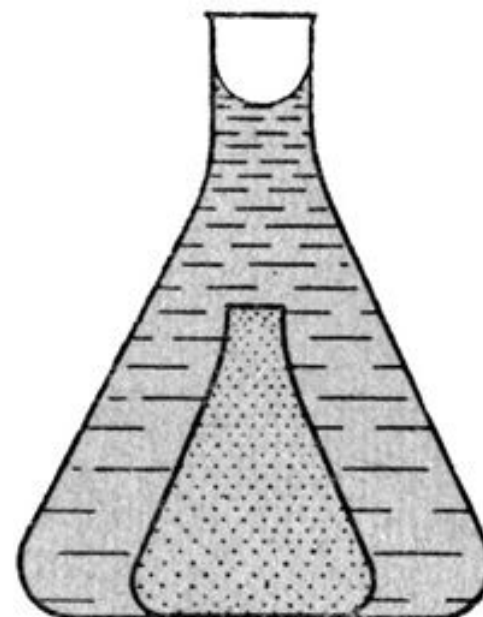
в – частичная
идентичность
(«родственность»).

8. Синерезис - необратимый процесс, сопровождающий старение геля.

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

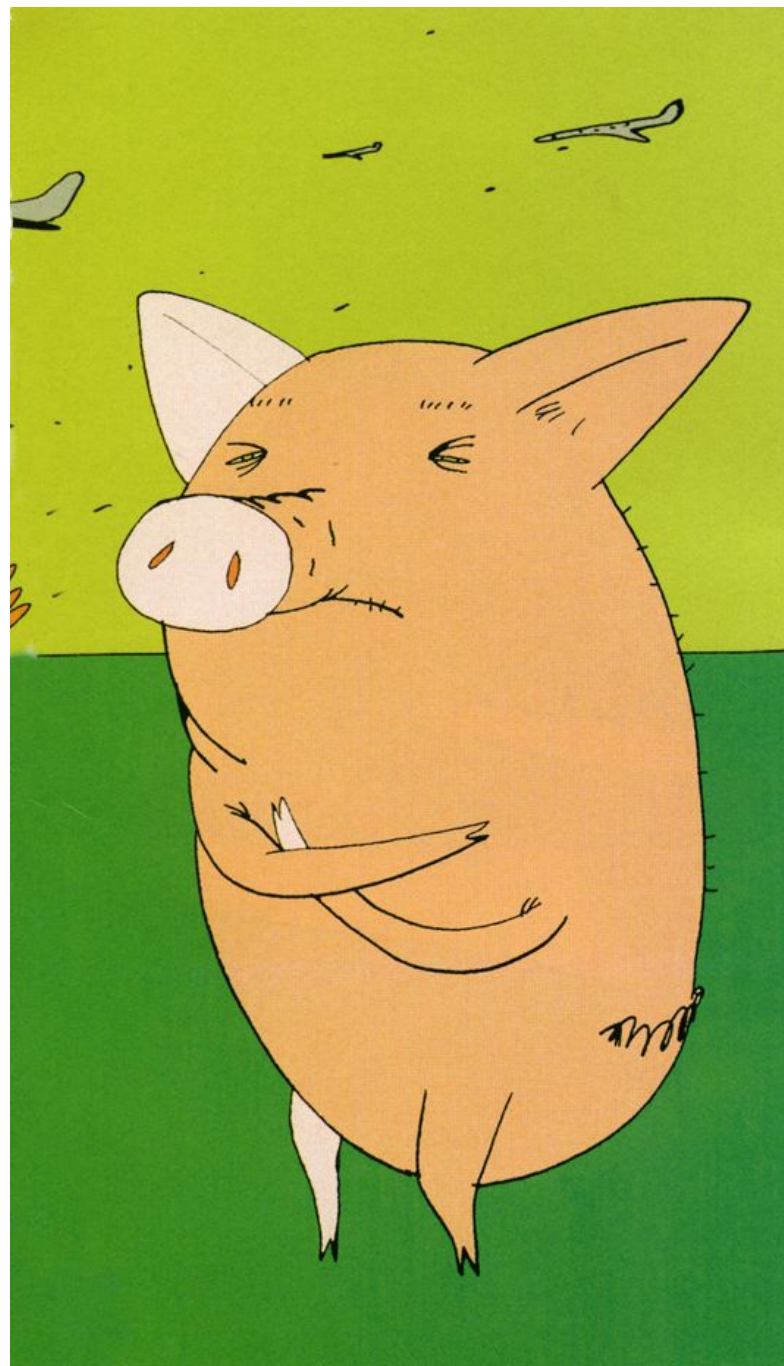


Система
до синерезиса



Система после
синерезиса

Синерезис в живых организмах





1933 год



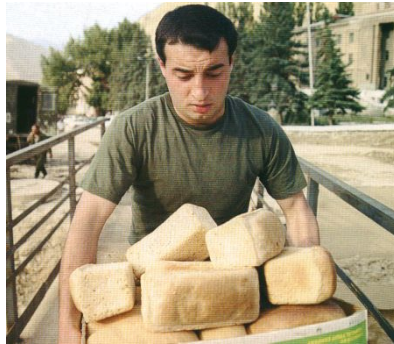
Значение гелей в промышленности

Процессы набухания играют важную роль:

1. В кожевенном производстве, производстве изделий из глины.



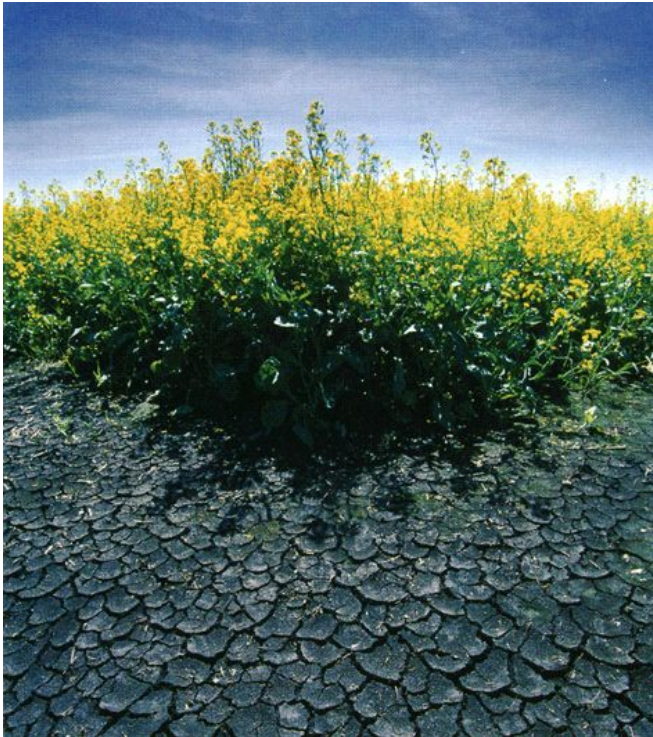
2. В производстве продовольственных товаров.
(хлеб, мясо, сыр, творог, простокваша, мармелад, джем, желе, студень, кисель - типичные студии)



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.

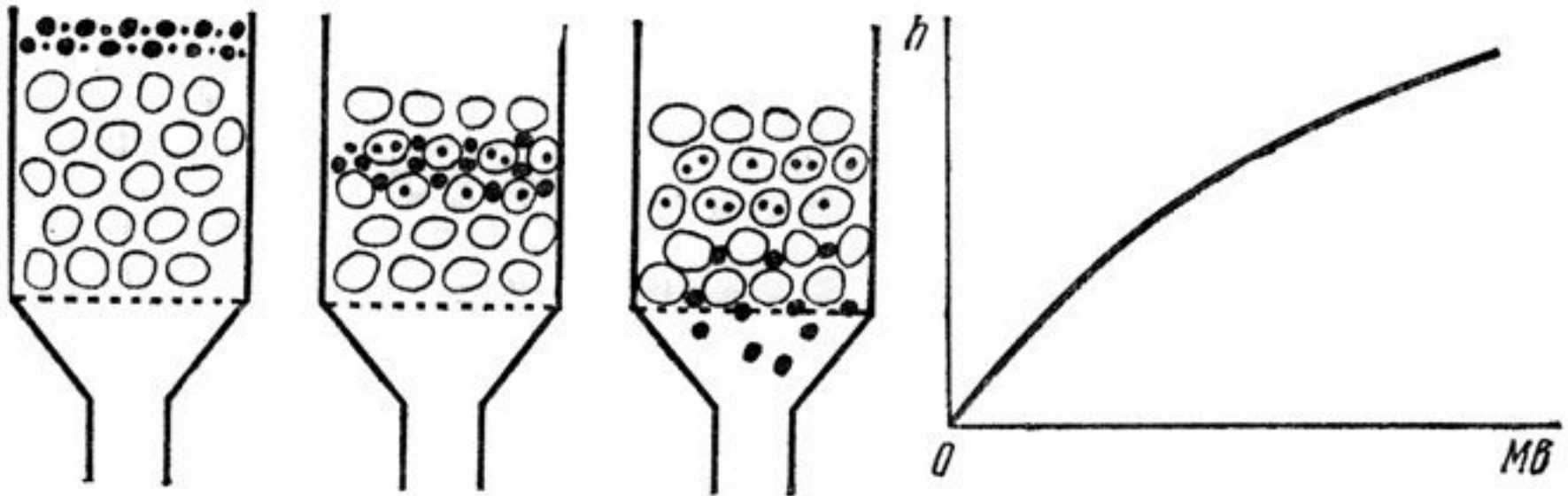
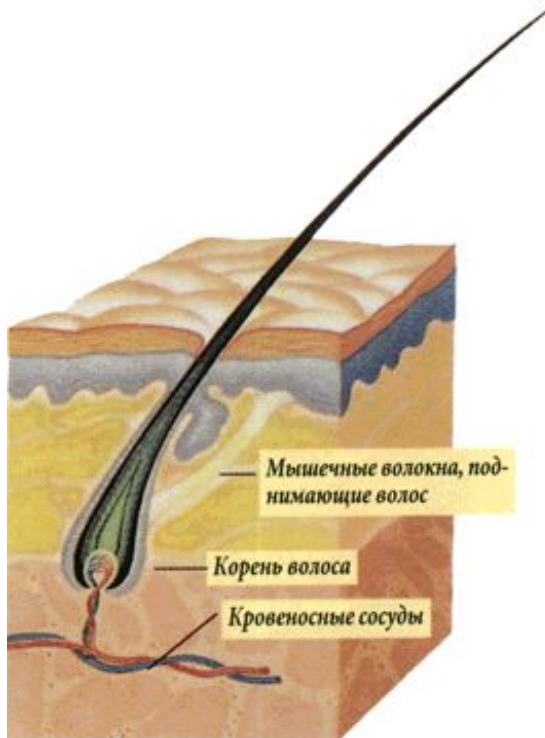


Схема гельфльтрации (крупные молекулы белка продвигаются по колонке быстрее)

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.

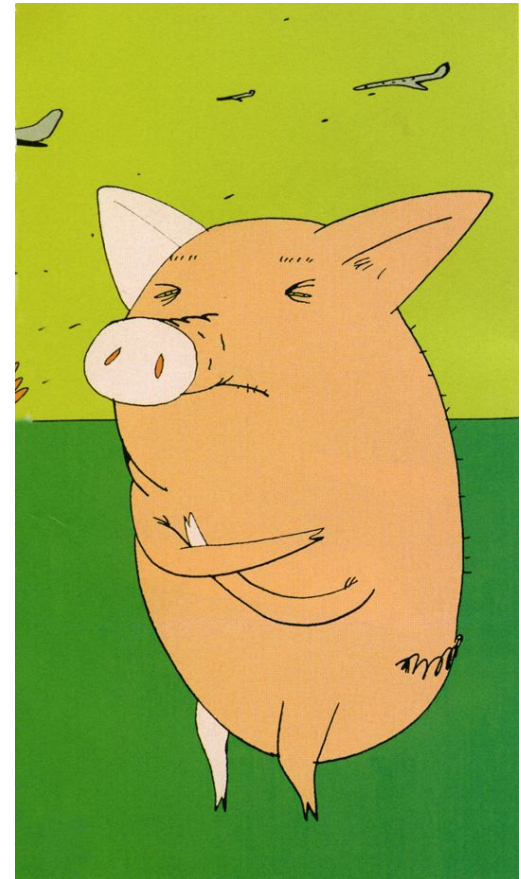
Высушивание куска студенистого тела медузы уменьшает объем и вес в десятки раз, а объем и вес высушенного рогового вещества практически не меняются

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.

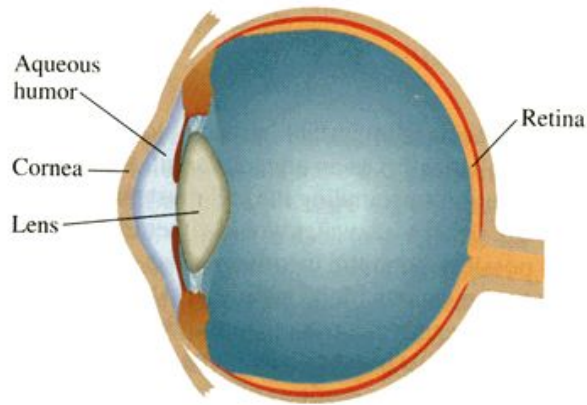
Маленькие дети часто падают, не причиняя себе особенного вреда.

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

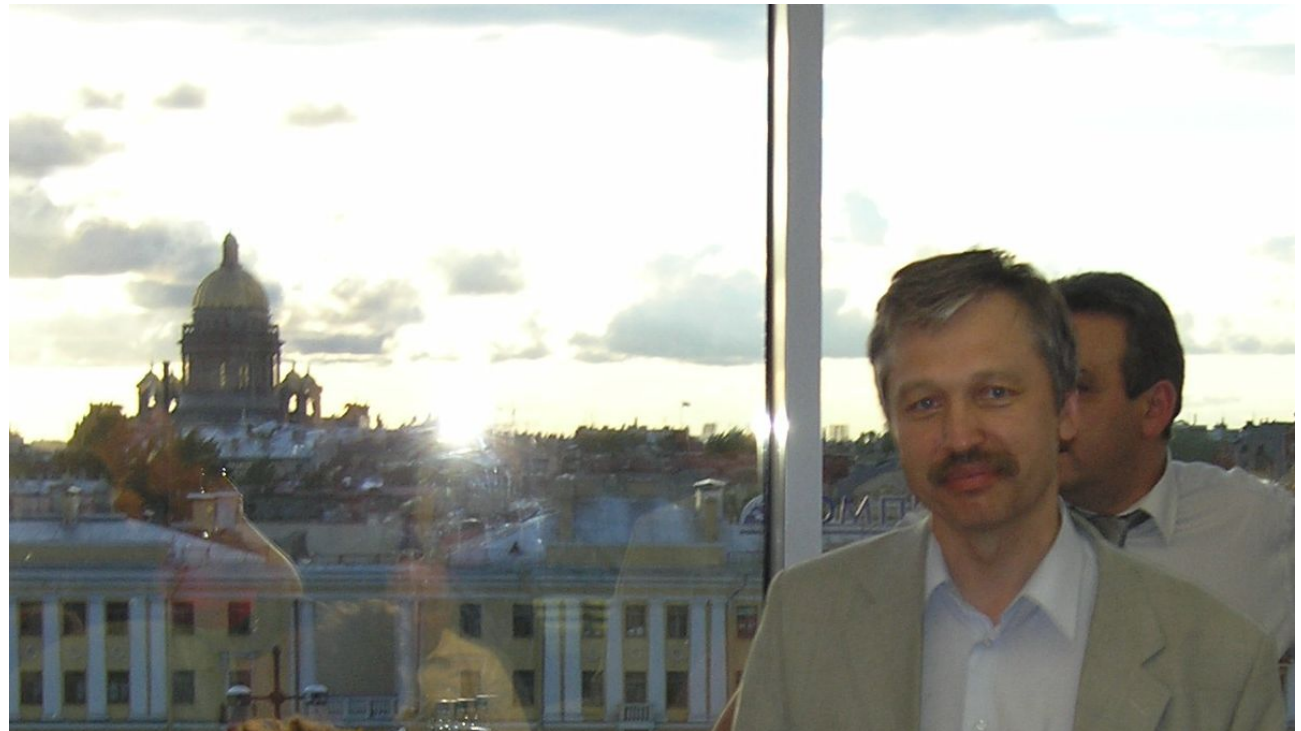


Если из костей извлечь жир и потом, обработав их кислотой, растворить фосфорнокислый кальций, то останется белковое вещество - **оссеин. При обработке оссеина перегретым водяным паром он переходит в клей.**

Чистый костяной клей называется **желатиной. Особенно чистая желатина получается из рыбьего пузыря кипячением с водой.**

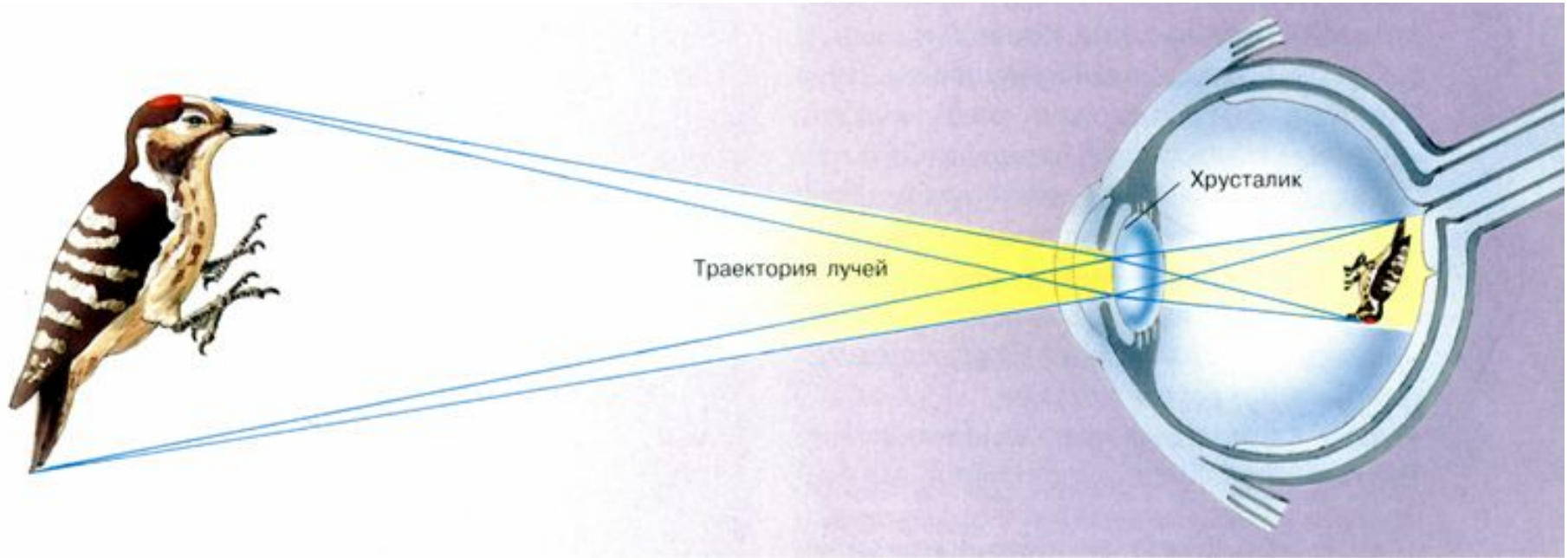


- 6. Растительные и животные ткани содержат коллоиды не только в виде растворов, но и в студнеобразном состоянии:**
- протоплазма клеток
 - хрусталик глаза.



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)



Ахилл перевязывает раны Патроклу.
Греческая чаша. X век до н. э.

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

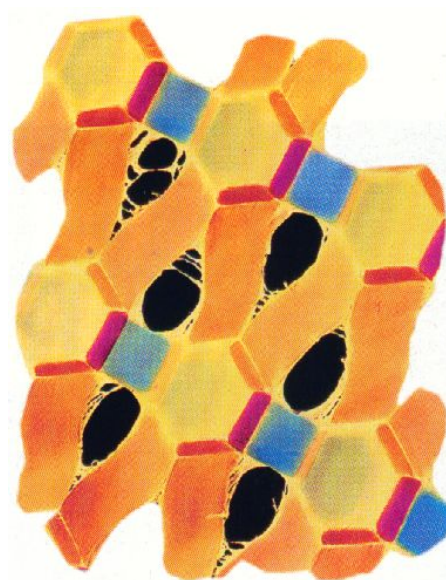
- при лечении гнойных ран приводит к окклюзии, скоплению под повязкой раневого отделяемого, развитию микрофлоры.**
- повязки и тампоны становятся помехой оттока из раны.**
- при снятии марлевой повязки с гранулирующих ран подлежащие ткани травмируются**
- ворсистость, отсутствие дренирующих свойств марли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



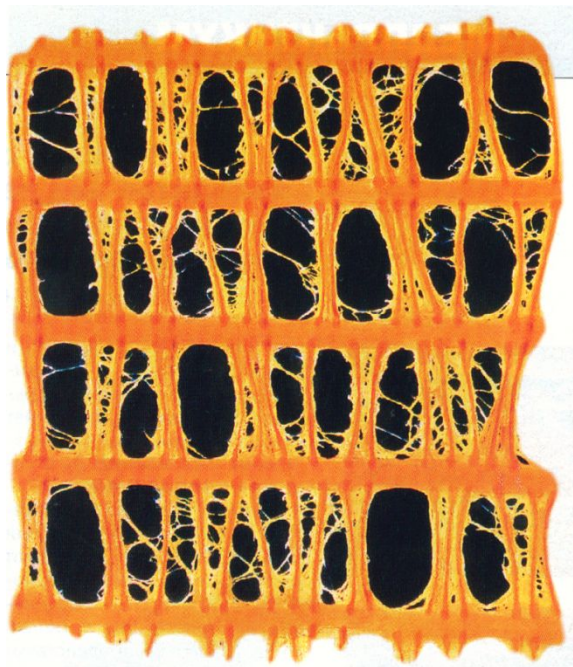
Современная хирургия отказалась от использования универсальных повязок.

В настоящее время используются раневые покрытия (повязки) :

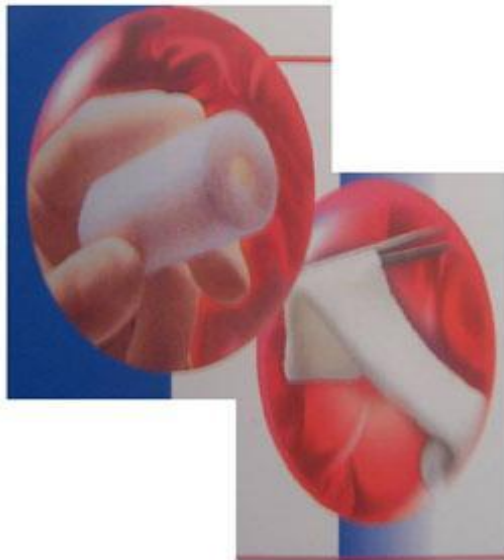
- губчатые
- маゼвые
- масляные
- текстильные
- пленочные повязки
- гелевые
- гидроколлоидные (гидрогелевые)



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.

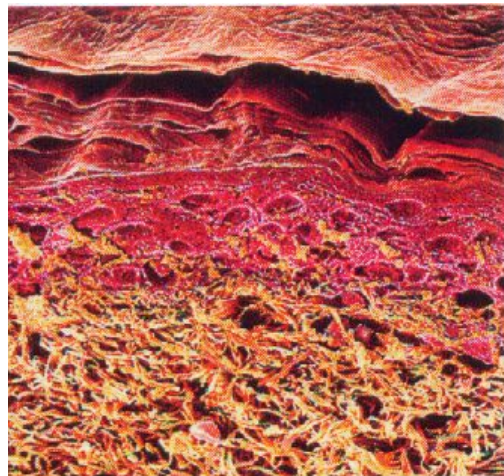


Модулированная гидрогелевая повязка



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

микрофотографии:



- кожи человека.



- искусственной кожи,
состоящей из двух слоев:
эпидермиса и дермы.

2. Создание терапевтических гелевых систем

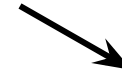
Медицинскую ценность представляют собой системы с регулируемым высвобождением лекарственных веществ на основе гелей.

Терапевтические гелевые системы применяются



В ненабухшем виде

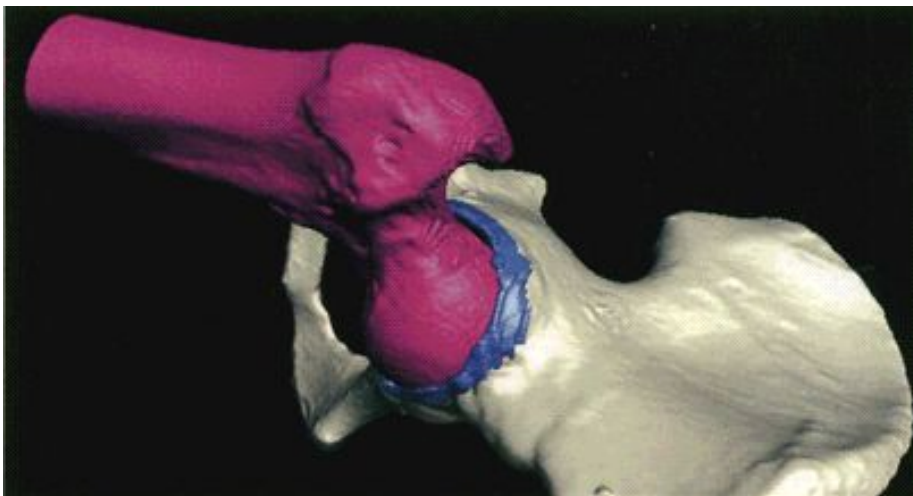
Высвобождение лекарственных веществ идет со скоростью, примерно пропорциональной скорости набухания.



В виде геля

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

3. Использование гелей в протезировании



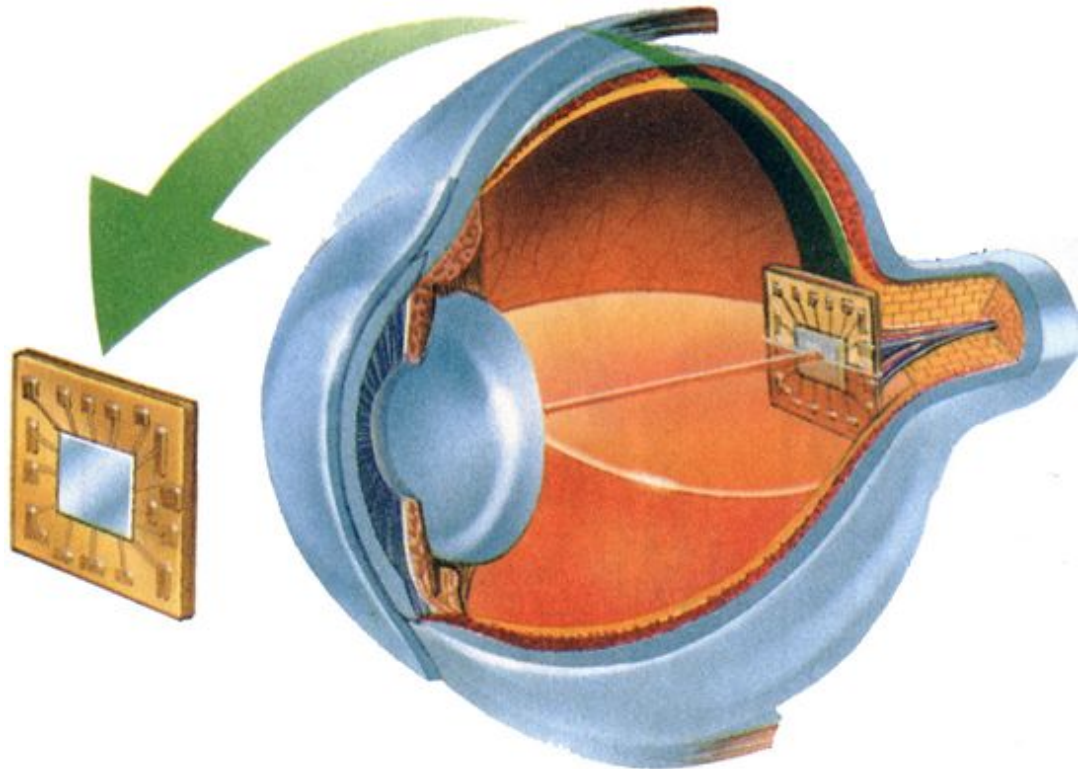
Искусственный
сустав из полимера



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.



ПОЛИМЕРЫ В МЕДИЦИНЕ

Материал, используемый в медицине, должен обладать следующими важными свойствами:

- при контакте с разнообразными жидкостями его композиция должна оставаться неизменной
- высокая биосовместимость, гибкость и прочность
- отсутствие токсичных веществ во время синтеза, а также отсутствие токсичности у образующихся олигомеров во время биodeградации
- устойчивость к изменению pH и ионной силы
- отсутствие воспалительных и аллергических реакций тканей в отдаленные сроки наблюдения
- отсутствие эффекта коллапса при изменении внешних условий

Началом применения полимерных материалов в медицине следует считать 1788 год, когда во время операции А.М. Шумлянский прибег к каучуку.



В 1776 году окончил госпитальную школу при Адмиралтейском госпитале в Петербурге, а в 1782 году — медицинский факультет Страсбургского университета. Защитил докторскую диссертацию на тему «О строении почек».

Шумлянский Александр Михайлович (1748–1795) — врач, первый русский учёный-микроскопист.

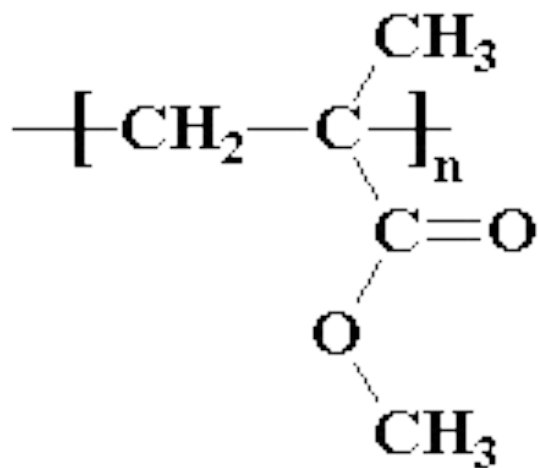
В 1895 году был использован целлулоид для закрытия костных дефектов после операций на черепе.

Целлуло́ид (от лат. cellula «клетка») — пластмасса на основе нитрата целлюлозы, содержащая пластификатор (дибутилфталат, касторовое или вазелиновое масло, синтетическая камфора) и краситель

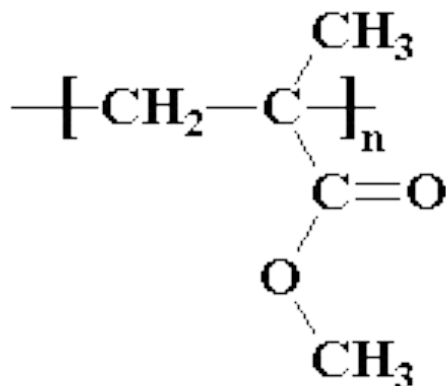


В 1939 году совместные усилия стоматологов и химиков привели к созданию полимера АКР-7

(в основе представляющая собой полиметилметакрилат) для изготовления челюстных и зубных протезов.

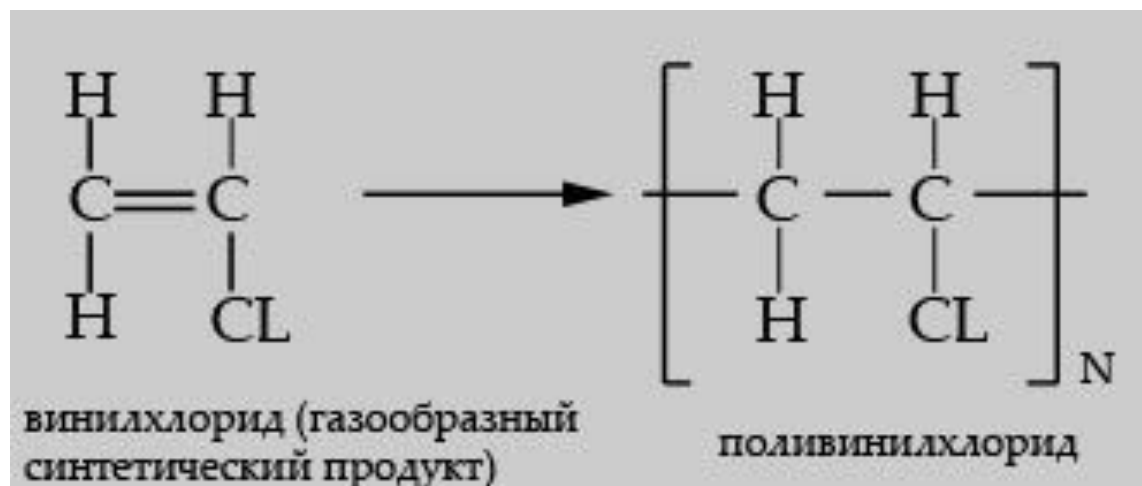


В 1943 году С. Федоровым из полиметилметакрилата впервые сделана заплата для закрытия дефекта черепа.



В настоящее время этот материал широко применяется у нас в стране и за рубежом. Из него изготавливают трубки для дренирования слезного мешка, гайморовой полости, протезы кровеносных сосудов, клапанов сердца, пищевода, желудка, мочевого пузыря, желчных протоков, уретры, хрусталика глаза; штифты и пластинки для фиксации костей при переломах, полимерные сетчатые «каркасы» для соединения кишок, сухожилий, трахеи.

Поливинилхлорид (хлорэтилен, хлорин)



ПВХ используется в медицине уже более 50 лет. При этом его потребление в этой сфере постоянно растет.



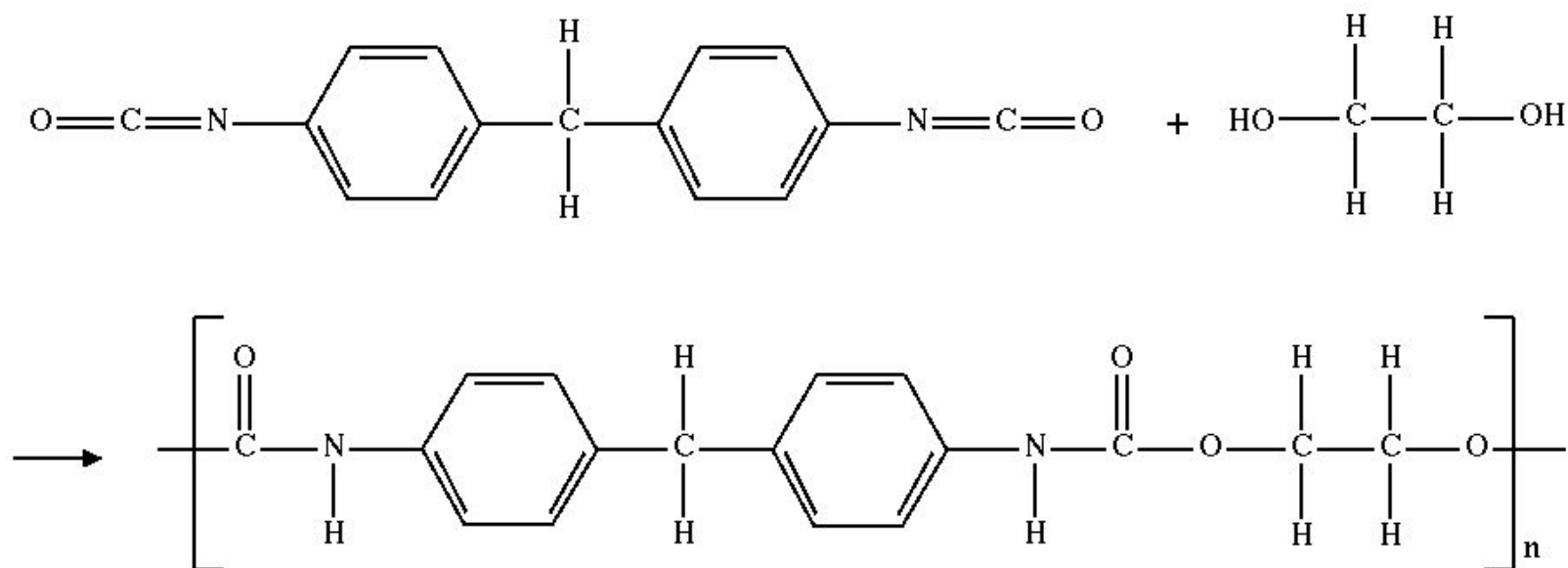
Продукция из него крайне разнообразна и легко производима: контейнеры для крови и внутренних органов, катетеры, трубки для кормления, приборы для измерения давления, хирургически шины, интраартериальный каротидный шунт, блистер-упаковка для таблеток и пилюль.

Медицинские продукты из ПВХ могут быть использованы внутри человеческого тела, легко стерилизуются, не трескаются и не протекают.

Принятие ПВХ к использованию в медицине странами Евросоюза является свидетельством его полной медицинской безопасности.



Широкое применение в качестве медицинских полимеров находят полиуретаны.



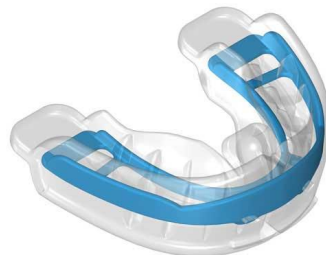
Они обладают удовлетворительной тромбрезистентностью и применяются для изготовления различных медицинских изделий, контактирующих с кровью в течении небольшого времени.

Полиуретаны могут использоваться для производства катетеров и трубок общего назначения, оборудования для кроватей, хирургических простыней или салфеток, раневых повязок, а также широкого диапазона устройств, изготовленных литьем под давлением.

Они подходят для целого ряда применений, где необходимо получить такие преимущества, как: рентабельность, долговечность, жесткость и высокие параметры устойчивости к нагрузке/напряжению.

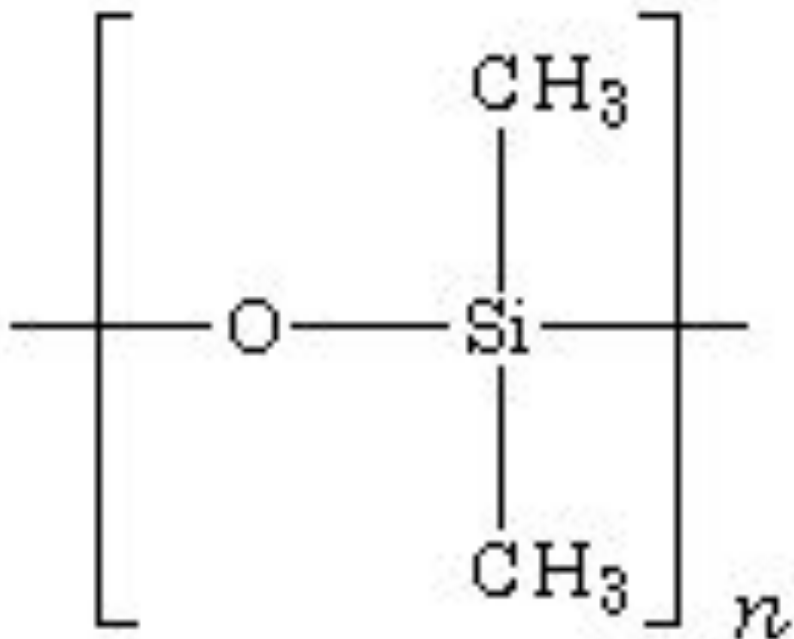


Применение **съемных зубных протезов с базисами из материала на основе полиуретана** обеспечивает **значительно более низкий уровень размножения болезнетворных микроорганизмов на поверхности протеза по сравнению с акриловыми базисами**, что является профилактикой осложнений в период адаптации к зубному протезу



Силиконовые каучуки.

Синтез полисилоксанов осуществляется в результате
последовательных реакций поликонденсации низкомолекулярных
кремнийорганических многоатомных спиртов



В настоящее время синтезируют новые, более совершенные марки полисилоксанов. Среди них необходимо отметить **трифторпропиленметилполисилоксан**.

Этот полимер обладает максимальной совместимостью с кровью и в меньшей степени, чем другие полимеры, вызывает образование тромбов.

Полисилоксаны и силиконовые резины на их основе широко используются для создания искусственных клапанов сердца, мембраны искусственных клапанов сердца, частей аппаратов искусственного кровообращения и искусственной почки.

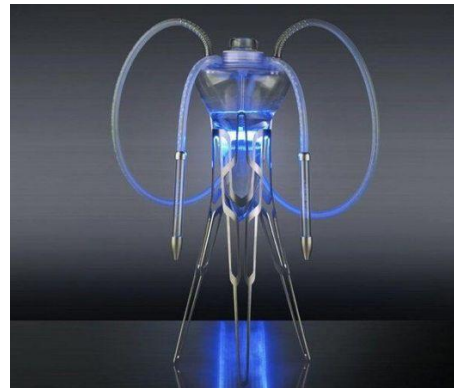
Искусственные клапаны сердца.



Искусственное сердце.

Трубки силиконовые — используются для:

- транспортировки различных сред, в качестве элементов перистальтических насосов и других медицинских назначений;
- дренирования мочевого пузыря, почечных лоханок с одновременным орошением и без него;
- дренирования желчных протоков в хирургии, гинекологии и урологии;
- аспирационно-промывного лечения, с притоком воздуха, нагноительных процессов различной локализации, в том числе для лечения гнойных перитонитов.



Из биологически инертного силикона изготавливаются пробки для укупорки флаконов с кровью, кровезаменителями, инфузионными растворами;

Ткани с силиконовым покрытием — на основе хлопчатобумажных текстилей используются в медицине для пошива бахил, фартуков, чехлов на матрасы и подушек.



Жидкие кремнийорганические полимеры – силиконовые масла – обладают еще одним чрезвычайно перспективным для использования в медицине свойством.

Силиконовые масла, так же как и некоторые фторсодержащие олигомеры и полимеры, способны растворять и удерживать до 20% кислорода.

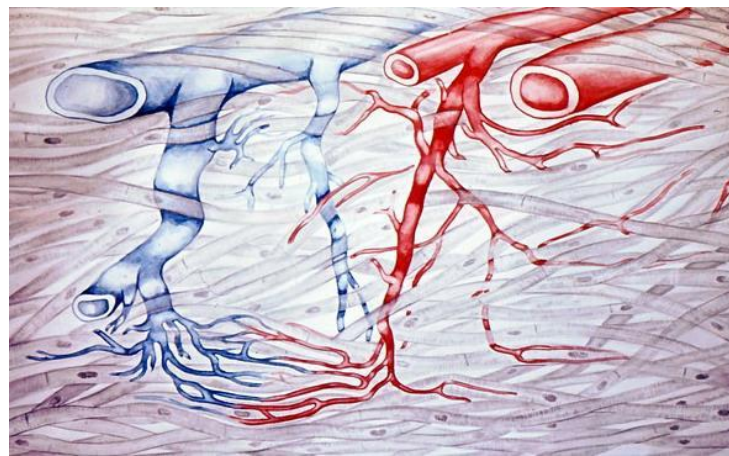
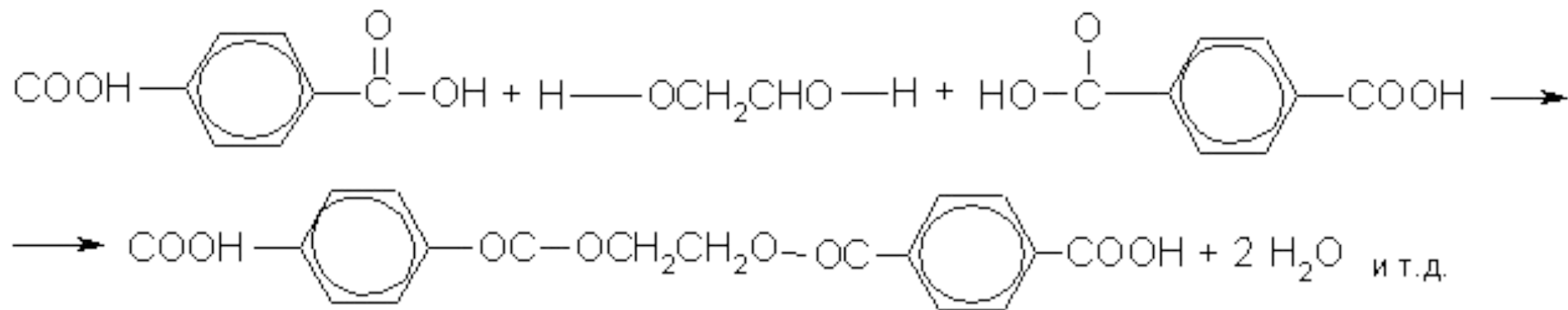
Это свойство легло в основу их использования в качестве новых перспективных плазмозаменителей и «дыхательных жидкостей». Возможно, в будущем плазмозаменителей можно будет использовать аппаратах искусственного кровообращения.



Полиэфирные смолы

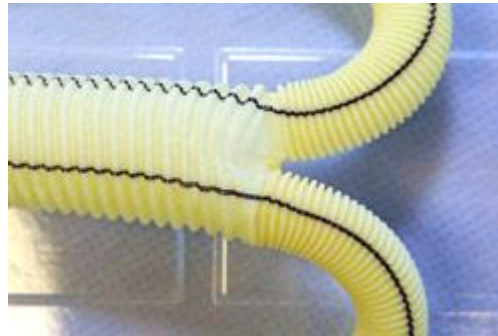
получаются в результате реакции поликонденсации дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов.

Широкое применение в различных областях техники и медицины нашел **полиэтилентерефталат**. Эти волокна являются основой для изготовления протезов кровеносных сосудов.

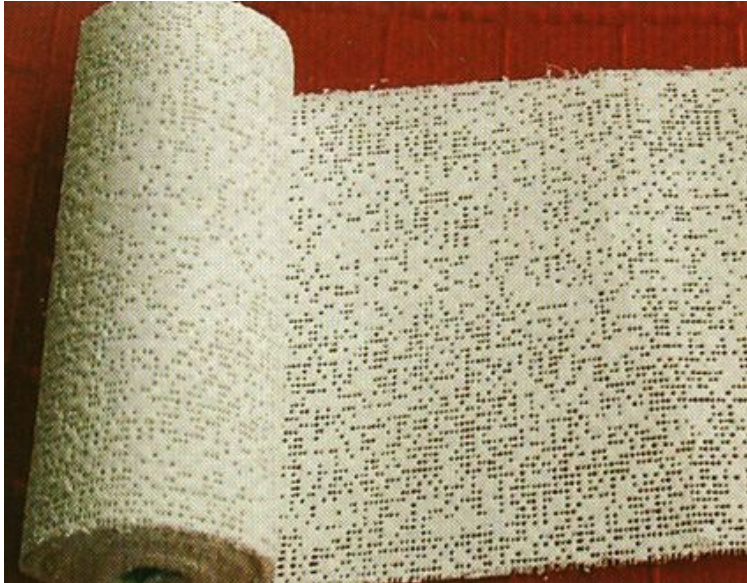


Наличие небольших отверстий в этой стенке позволяет естественным тканям кровеносных сосудов прорасти в них, обеспечивая тем самым вживление и функционирование протеза.

Протезы из полиэфирных волокон вот уже более 20 лет с успехом используются для замены пораженных участков сосудистой системы.



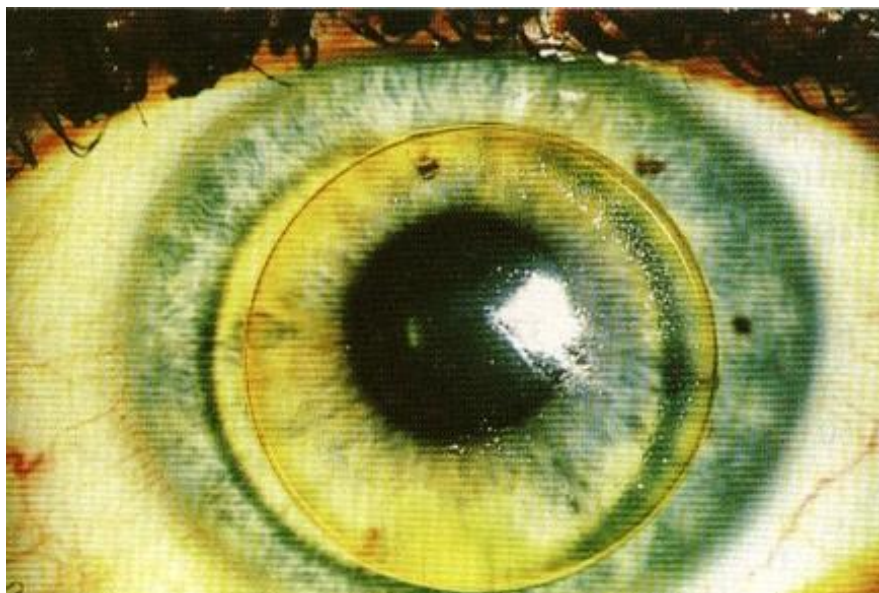
1. Быстрое заживление ран



Исследователи из Шеффилдского университета представили испытанный в клинических условиях бинт для заживления ран. Выращенная на основе клеток пациента клеточная культура помещается на полимерную мембрану. Повязку прикладывают к ране пациента - клетки переходят с нее на живую ткань и способствуют быстрому заживлению.

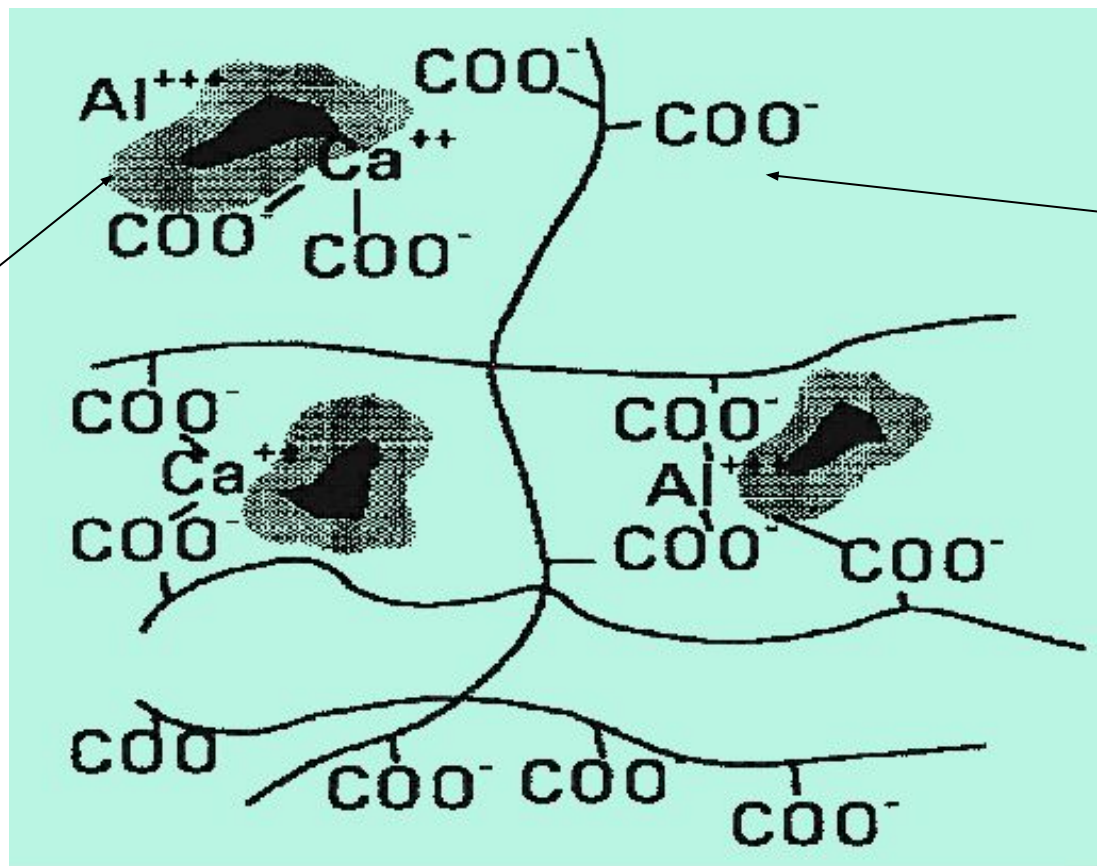
Лечение хронических язв, которыми часто страдают диабетики, трофических язв, тяжелых ожоговых поражений часто занимает месяцы, а то и годы. Если это время можно сократить на порядок, а эффективность лечения будет доказана дальнейшими испытаниями, то эту разработку вполне можно сравнить с изобретением пенициллина.

2. Контактные линзы последнего поколения из стойких прозрачных гидрогелей



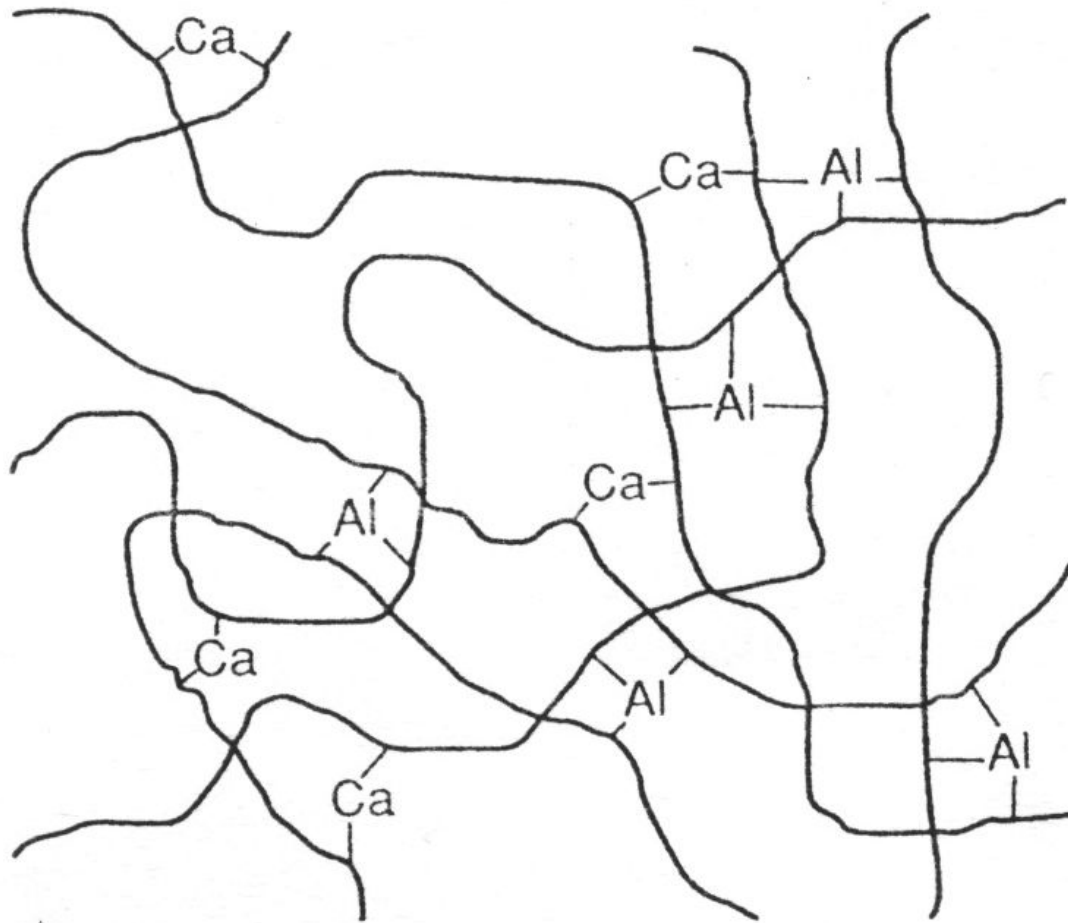
3. Светоотверждаемые стоматологические материалы

Стеклоиономерные цементы (СИЦ) частицы фторалюмосиликатного стекла в так называемом иономере — полимере, связанном ионами металлов



Частицы
фторалюмо-
силикатного
стекла
(ФАС, FAS)

Молекула
поликарбо-
новой
кислоты



Стадия отвердевания стеклоиономерного цемента: поперечное смешивание молекул поликислот трёхвалентными ионами с образованием пространственной структуры полимера.

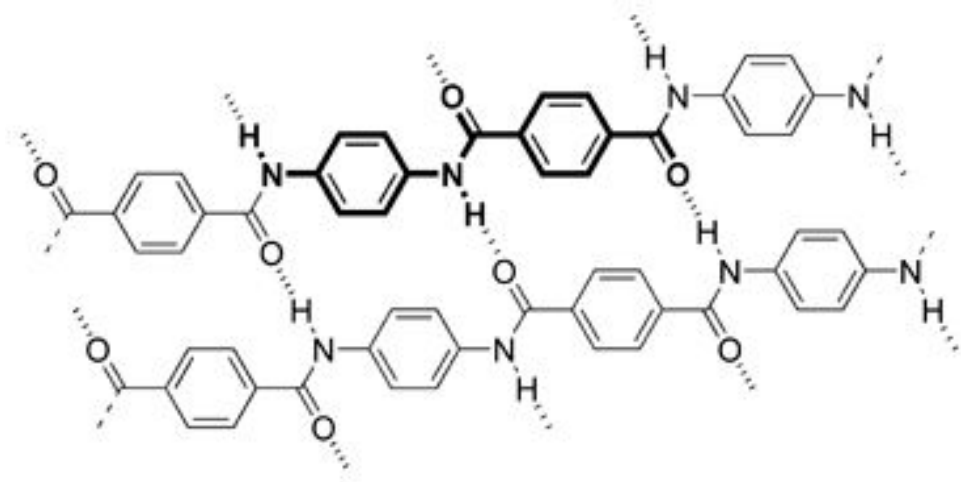
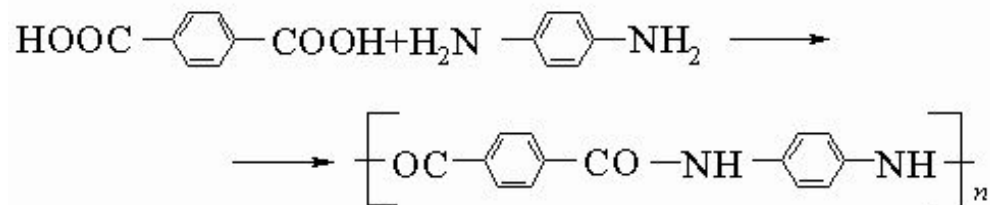
4. Разработчик из японской компании демонстрирует 25-гигабайтный диск, созданный на основе полимера, сделанного из кукурузного крахмала



Разработчик из японской компании Pioneer демонстрирует прототип лазерного диска для записи голубым лазером; 25-гигабайтный диск изготовлен из полимера, сделанного на основе кукурузного крахмала.

Кевлар

Продукт полимеризации пара-фталевой кислоты и 1,4-диаминбензола



Механические свойства материала делают его пригодным для изготовления пуленепробиваемых жилетов. Это одно из самых известных применений кевлара. Кевлар сохраняет прочность и эластичность при низких температурах, вплоть до криогенных (-196°C), более того, при низких температурах он даже становится чуть прочнее.

При нагреве кевлар не плавится, а разлагается при сравнительно высоких температурах ($430-480^{\circ}\text{C}$).



Спасибо за внимание!