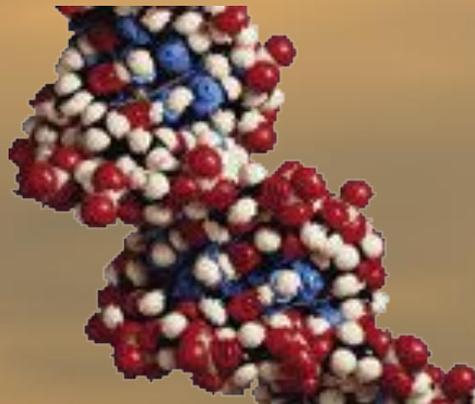
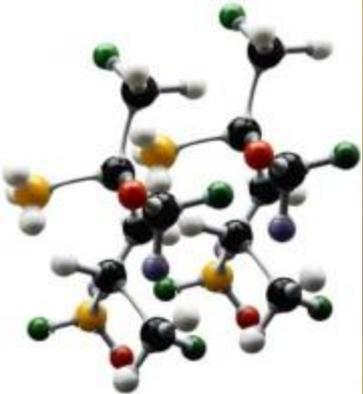




Запорожский государственный медицинский
университет
Кафедра физической и коллоидной химии

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ РАСТВОРЫ



Общие сведения

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это вещества, молекулы которых состоят из большого числа химически связанных атомов. Такие молекулы называют макромолекулами. Их молярные массы находятся в пределах $10^4 < M < 10^6$ г/моль (и выше).

ВМС могут быть:

- природного происхождения (белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук);
- синтетические (пластмассы, синтетические волокна).
Природные ВМС (биополимеры) являются структурной основой всех живых организмов.



Применение

В фармации полимеры используют для изготовления:

- оболочек капсул;
- инструментария;
- предметов ухода за больными;
- вспомогательных веществ для создания мазей и пластырей;
- бинтов и ваты с кровоостанавливающими свойствами (для этого используют модифицированную целлюлозу).



Применение ВМС в фармации

ВМС

Лекарственные
вещества

Вспомогательные вещества

Тароупаковочные
и упаковочные
материалы

Пепсин
Панкреатин
Трипсин
Стрептодеказа
и др.

1. Стабилизаторы суспензий и эмульсий (желатоза, производные целлюлозы и др.)
2. Солюбилизаторы (жирсахара).
3. Вспомогательные вещества в производстве таблеток (производные целлюлозы, крахмал, ПЭО, желатин, пектин и др.).
4. Оболочки для медицинских капсул (желатин).
5. Мазевые и суппозиторные основы (ПВС, ПЭО, ПВП, производные целлюлозы, коллаген, силиконы и др.).
6. Пролонгаторы (ПВС, ПВП, Na – КМЦ, МЦ и др.)

Флаконы, пробки,
пленочные
упаковки
(полиэтилен,
полистирол,
поликарбонат
и др.)

Происхождение

Синтетическое
(полиэтилен
поливинилхлорид,)

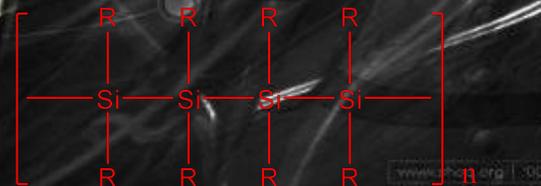
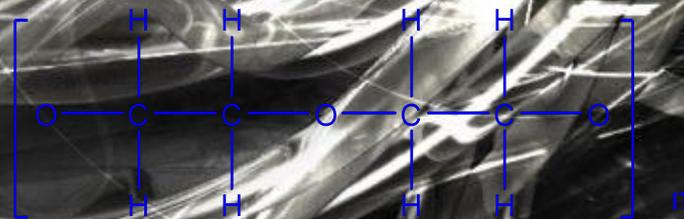
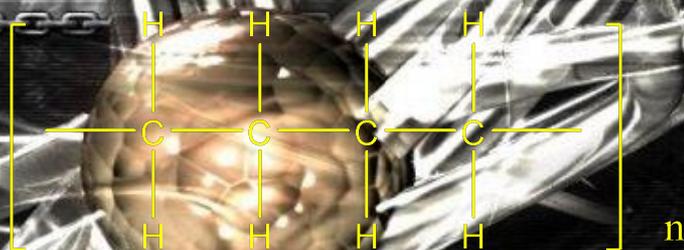
Природное (белки,
высшие
полисахариды,
каучук)

Органические ВМС подразделяют на:

Карбоцепные

Гетероцепные

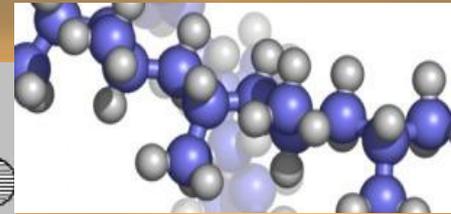
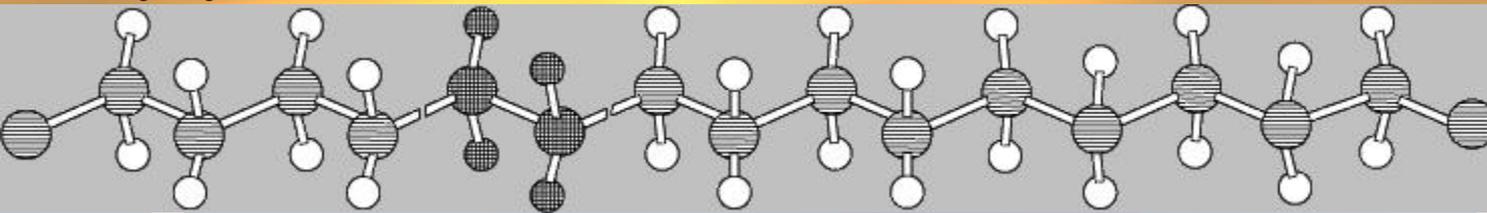
Элементоорганические



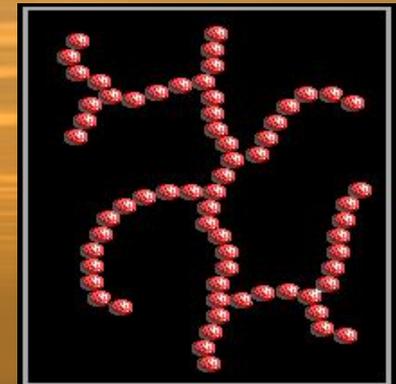
Классификация ВМС

- По пространственной структуре полимеры подразделяют на 3 группы:

Линейные построены из длинных одномерных элементов структуры – отдельных макромолекул или молекулярных блоков. К ним относятся натуральный каучук, желатин, целлюлоза.



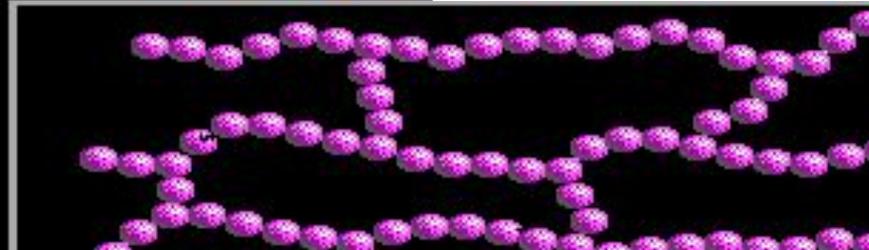
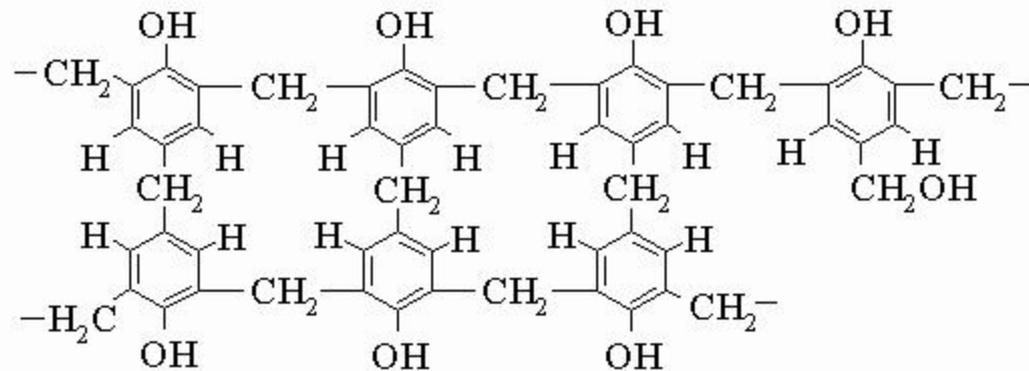
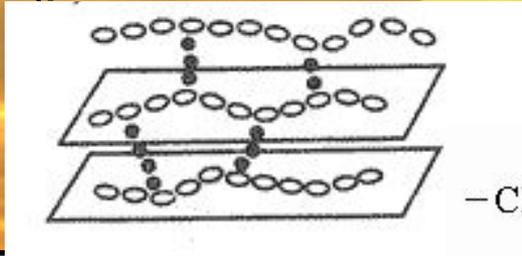
Разветвленные полимеры состоят из цепей с боковыми ответвлениями. Это крахмал (гликоген), амилопектин, дивиниловый каучук и другие.



Классификация ВМС

- По пространственной структуре полимеры подразделяют на 3 группы:

Пространственные полимеры представляют собой трехмерную сетку, которая образуется при соединении отрезков цепей химическими связями (например, фенолформальдегидные смолы). Пространственные полимеры, цепи которых сшиты короткими мостичными связями, например, атомами О или S, называются сшитыми (резина, эбонит, некоторые акриловые полимеры).



Форма макромолекул

Изогнутая (фибрилярные)

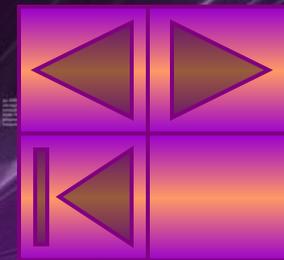


(волокна, сера
пластическая)

Скрученная (глобулярная)



(каучуки, кровяные тельца)

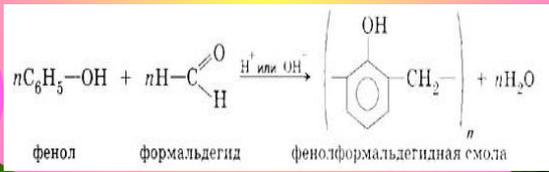


Поликонденсация

Это химический процесс соединения исходных молекул мономера в макромолекулы полимера, идущий с образованием побочного низкомолекулярного продукта (чаще всего воды)

Сополиконденсация –

соединение молекул двух и более исходных веществ



Гомополиконденсация

– соединение молекул одного мономера

$$n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow (-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-)_n + n\text{H}_2\text{O}$$

глюкоза полисахарид
 (крахмал, целлюлоза)

Гомополимеризация

– соединение молекул одного мономера

$$n\text{CH}_2=\text{CH}\begin{matrix} | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \xrightarrow{\text{УФ-свет}} \left(-\text{CH}_2-\text{CH}\begin{matrix} | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} - \right)_n$$

пропен (пропилен) полипропилен

Сополимеризация –

соединение молекул двух и более исходных веществ

$$n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + n\text{CH}_2=\text{CH}\begin{matrix} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \longrightarrow \left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}\begin{matrix} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} - \right)_n$$

бутадиен-1,3 стирол бутадиен-стирольный каучук

Это химический процесс соединения множества исходных молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в крупные молекулы (макромолекулы) полимера.

Полимеризация

Полидисперсность. Средняя молекулярная масса ВМС.

При получении макромолекул говорят о *полидисперсности* ВМВ, которое представляет собой смесь **полимергомологов, характеризующихся средней молекулярной массой.**

Различают *среднечисленную* и *среднемассовую* молекулярные массы ВМС.

Среднечисленную м.м. рассчитывают:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

N_i – число молекул, имеющих молекулярную массу M_i

Средняя молекулярная масса ВМС, методы ее определения.

Среднемассовую м.м. рассчитывают:

$$M_{\omega} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$$

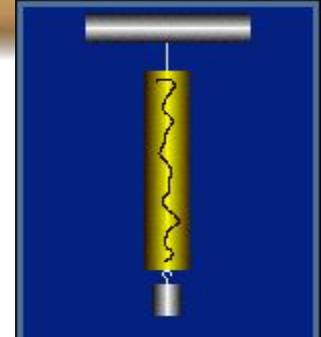
Среднечисленную м.м. определяют осмометрически, криоскопически, эбулиоскопически.

Среднемассовую м.м. определяют методами диффузии, светорассеяния, ультрацентрифугирования, седиментации.

Если $M_n = M_{\omega}$ то ВМВ монодисперсно. Для полидисперсного вещества $M_n < M_{\omega}$. Отношение M_{ω} / M_n называют коэффициентом полидисперсности.



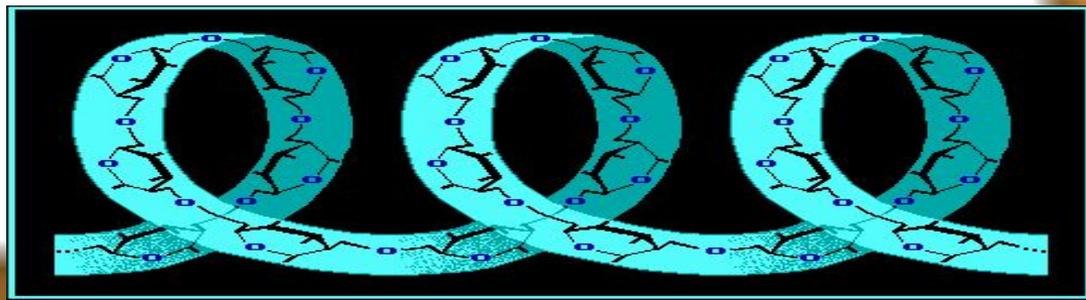
Гибкость макромолекул полимеров



Гибкость макромолекул — это их способность обратимо (без разрыва химических связей) изменять свою форму.

Причина гибкости — внутримолекулярное вращение по множеству σ -связей в цепной макромолекуле. В длинных цепных макромолекулах повороты вокруг огромного числа σ -связей приводят к *переходу количества в новое качество* - гибкости макромолекул.

При деформации полимера макромолекулы распрямляются, а после снятия деформирующей нагрузки, стремясь к равновесному состоянию, они снова сворачиваются за счет поворотов вокруг σ -связей в результате теплового движения. Это является причиной **высоких обратимых деформаций (эластичности)** полимеров.



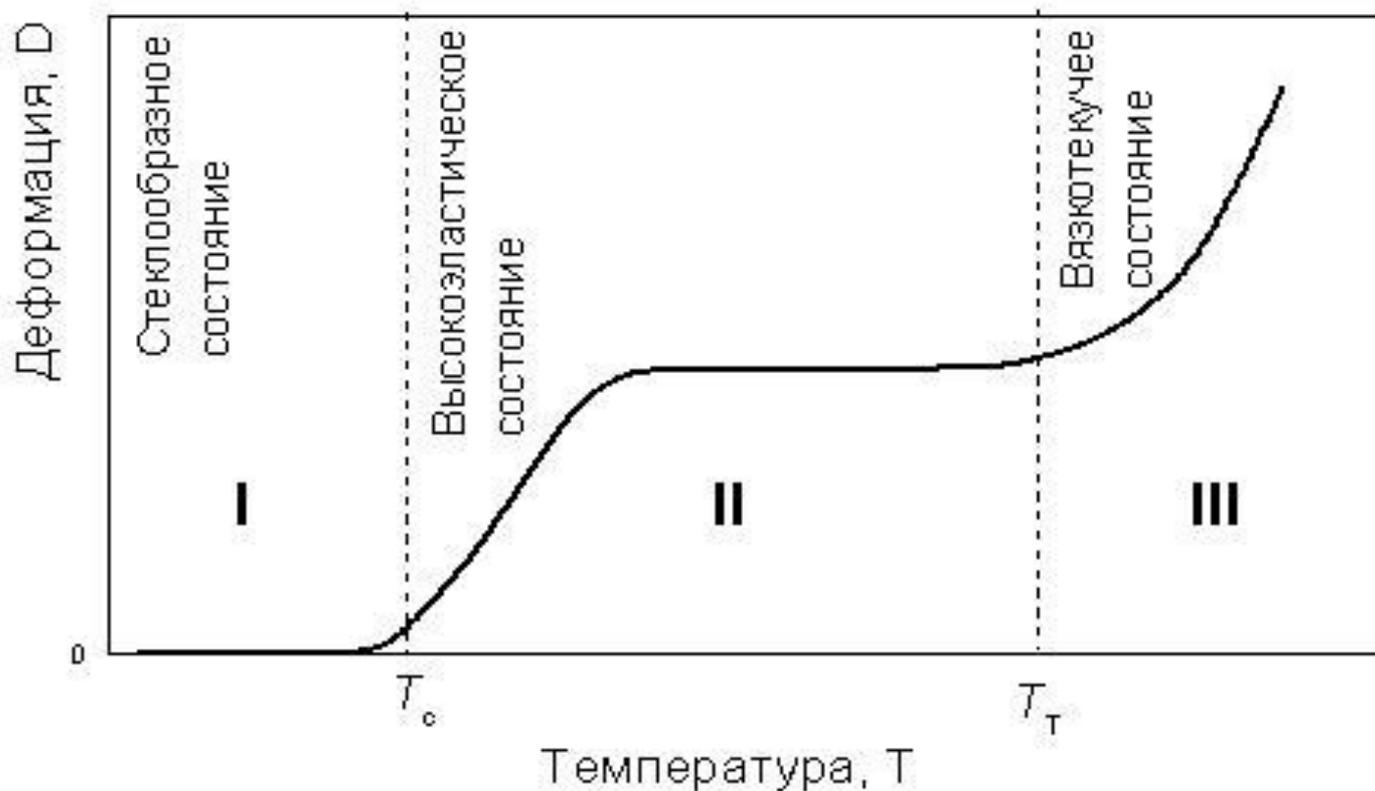
Фазовые и физические состояния ВМС

ВМС могут существовать только в твердом и жидком (аморфном) (поскольку температура их кипения выше температуры разложения) агрегатном состояниях.

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут существовать в 3-х физических состояниях:

- стеклообразном (характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия);
- высокоэластичном (колебательное движение звеньев, вследствие которого цепь может изгибаться);
- вязкотекучем (характеризуется подвижностью всей молекулы).

Фазовые и физические состояния ВМС



14 Термомеханическая кривая: T_c — температура стеклования; T_T — температура текучести образца; I, II, III — области стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния



**Запорожский государственный медицинский
университет
Кафедра физической и коллоидной химии**

РАСТВОРЫ ВМС

Общие сведения

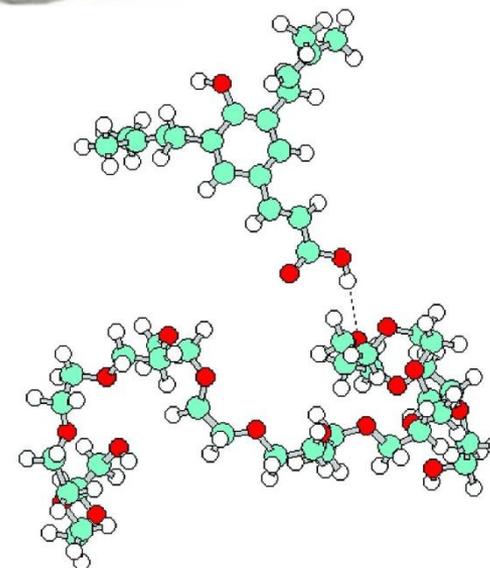
Растворы ВМС термодинамически устойчивы и при соответствующих предосторожностях могут существовать долго. При растворении ВМС всегда образуется гомогенная система, причем, растворение сопровождается уменьшением термодинамического потенциала. Коллоидные растворы, наоборот термодинамически неустойчивы и способны стареть.

Растворение ВМС не требует присутствия в системе стабилизатора. Наконец, растворы ВМС находятся в термодинамическом равновесии и являются обратимыми системами. К таким системам применимо правило фаз Гиббса (в отличие от коллоидных систем).

Общие сведения

Следует также учитывать, что равновесное состояние в растворах высокомолекулярных веществ устанавливается медленно.

Для растворов ВМС характерны **три группы свойств**. Первые две присущи истинным и коллоидным растворам, а третья группа характерна только для растворов ВМС: **набухание и студнеобразование**.



Общие сведения

Растворы ВМС имеют также свойства, не присущие растворам НМС: светорассеивание, тиксотропия.

Тиксотропия – способность в изотермических условиях самопроизвольно восстанавливать свою структуру после механического разрушения.



Растворение и набухание полимеров

Растворение ВМС происходит самопроизвольно, но имеет характерную особенность, растворению предшествует набухание, которое заключается в увеличении объема и массы полимера за счет поглощения им какого-то количества растворителя. Количественной мерой набухания является **степень набухания α** , которая может иметь объемное или массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad , \text{ где}$$

α – степень набухания;

V_0 и V , m_0 и m – соответственно объемы и массы исходного и набухавшего полимера.

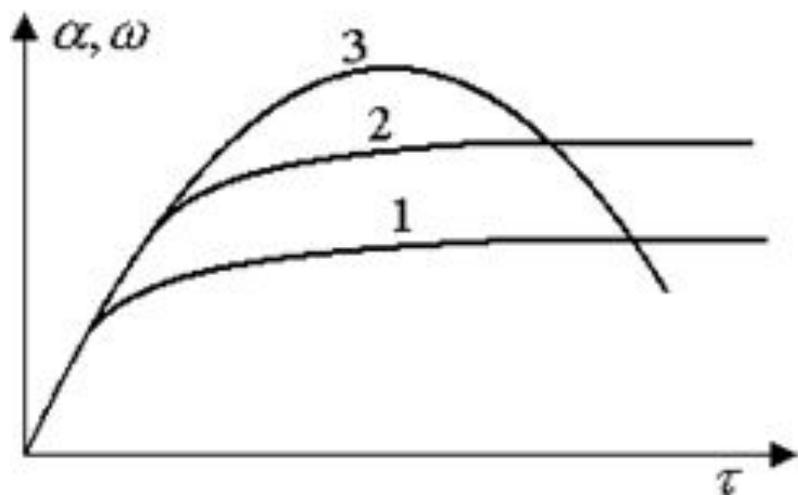
Растворение и набухание полимеров

- Причина набухания заключается в различии свойств двух компонентов – ВМС и НМС. Скорость процесса определяется подвижностью молекул, коэффициентом их диффузии. Специфика набухания заключается в том, что взаимодействуют и смешиваются молекулы, различающиеся между собой на много порядков по своим размерам и подвижности. Поэтому переход макромолекул в фазу растворителя происходит очень медленно, тогда как молекулы НМС быстро проникают в сетку полимера, раздвигая цепи и увеличивая его объем.

Растворение и набухание полимеров

Набухание может быть **ограниченным** и **неограниченным**.

В первом случае α достигает постоянной предельной величины (например, набухание желатина в воде при комнатной температуре – кривые 1 и 2), во втором – значения m (ω) и α проходят через максимум, после которого полимер постепенно растворяется (например, желатин в горячей воде – кривая 3). В этом случае набухание является начальной стадией растворения.

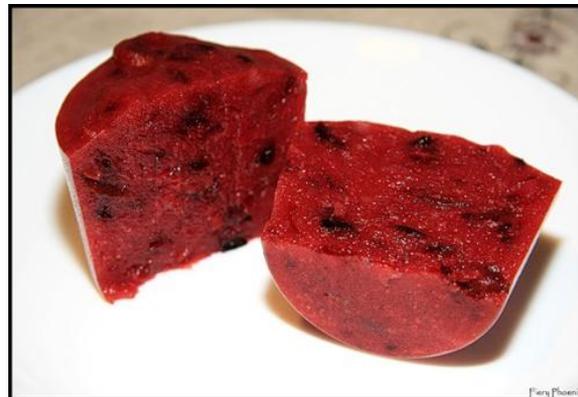
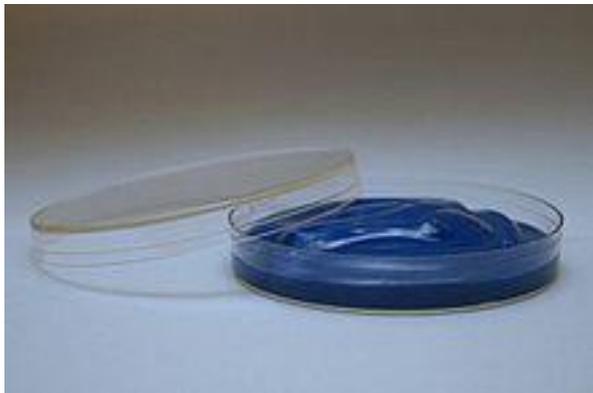


Растворение и набухание полимеров

Процесс набухания можно разделить на 2 стадии.

На первой стадии происходит выделение теплоты ΔH , наблюдается контракция системы (уменьшение общего объема). Вторая стадия почти не сопровождается контракцией и выделением теплоты, но характеризуется увеличением α и объема набухающего полимера.

Ограниченное набухание обычно заканчивается на второй стадии, неограниченное приводит к растворению полимера.
Ограниченно набухший полимер называется студнем.



Факторы, влияющие на набухание и растворение полимера

Влияние полярности растворителя и полимера. Процесс набухания всегда специфичен. Полимер набухает не в любом, а лишь в «особом» растворителе, с которым он взаимодействует. Это взаимодействие связано с полярностью полимера и растворителя - полярные полимеры набухают в полярных растворителях (белки в воде), а неполярные – в неполярных (каучук в бензоле)

Факторы, влияющие на набухание и растворение полимера

Влияние структуры полимерных молекул. Степень ограниченности процесса набухания и возможность самопроизвольного диспергирования определяется соотношением между энергией решетки в полимере и энергии сольватации с учетом энтропийного эффекта. Так, для линейных полимеров работа, которую необходимо затратить на разделение макромолекул, связанных ван-дер-ваальсовыми силами, может оказаться меньшей, чем энергия сольватации, особенно при повышенных температурах.

В этом случае набухание будет неограниченным и приведет к самопроизвольному растворению.

Факторы, влияющие на набухание и растворение полимера

Влияние молярной массы полимера. Молярная масса полимера в значительной степени сказывается на скорости растворения полимера. Чем она меньше, тем быстрее и легче происходит растворение ВМС.

Влияние физического состояния полимера. Легче всего набухают и растворяются полимеры в вязкотекучем и высокоэластичном состояниях, молекулы которых связаны друг с другом наименее прочно. Значительно труднее растворяются полимеры в застеклованном состоянии.

Влияние температуры на набухание легко определить исходя из термодинамического рассмотрения процесса. Если набухание является экзотермическим процессом, что характерно для первой стадии, то равновесная степень набухания понижается с повышением температуры.

Давление набухания

Набухание ВМС может привести к возникновению значительного давления, если что-нибудь препятствует увеличению объема образца.

Давление, которое развивается при набухании, эквивалентно внешнему давлению, которое нужно приложить, чтобы остановить процесс увеличения объема набухающего полимера. Оно аналогично осмотическому давлению. Давление набухания можно вычислить по уравнению Позняка:

$$P = P_0 C^k$$

где P_0 – константа, зависящая от природы ВМС, растворителя и температуры, C – содержание сухого полимера в набухающем студне

Некоторые свойства растворов ВМС

Осмотическое давление. К растворам полимеров закон Вант-Гоффа не приложим. Опыт показал, что осмотическое давление растворов полимеров значительно выше, чем это следует из закона Вант-Гоффа. Объясняется это тем, что макромолекула полимера благодаря гибкости ведет себя в растворе как несколько более мелких макромолекул

С повышением концентрации осмотическое давление растворов ВМС возрастает нелинейно и описывается уравнением

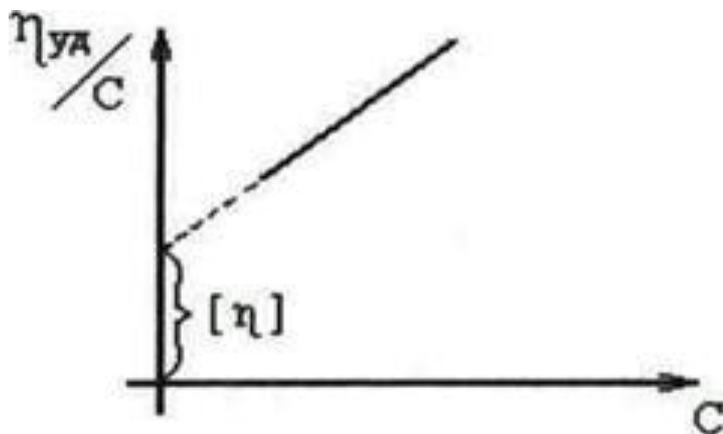
$$\pi = \frac{CRT}{M} + bC^2$$

где M – молярная масса полимера, b – константа, характеризующая отклонения от закона Вант-Гоффа и зависящая от природы растворителя и растворенного вещества

Некоторые свойства растворов ВМС

Вязкость. Вязкость растворов, содержащих макромолекулы, обычно выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и золь тех же концентраций.

Только очень разбавленные растворы ВМС можно считать подчиняющимися законам Ньютона и Пуазейля. Вязкость растворов ВМС не подчиняется также закону Эйнштейна и возрастает при увеличении концентрации. Отклонение вязкости растворов ВМС от законов, которым подчиняется вязкость растворов НМС, следует объяснять особенностями гидродинамики систем, содержащих вытянутые и гибкие макромолекулы и наличием в них ассоциатов и легко разрушаемых структур.



Вязкость растворов полимеров всегда падает с ростом температуры и обычно тем больше, чем выше концентрация раствора

Некоторые свойства растворов ВМС

Вязкость. Длина молекулы, ее форма, степень свернутости – все это сказывается на условиях течения раствора, на его вязкости. Поэтому изучение вязкости дает много сведений о размерах и форме молекул полимера в растворе.

На измерении вязкости основан весьма важный метод определения молярной массы полимеров M . Метод очень удобен в том отношении, что экспериментальная установка очень проста. Молярная масса рассчитывается по уравнению

$$[\eta] = kM^\alpha$$

где $[\eta]$ – так называемая характеристическая вязкость, k – константа, характерная для данного гомологического ряда в определенном растворителе.

Некоторые свойства растворов ВМС

Диффузия и седиментация. Вследствие большого размера макромолекул растворы ВМС по своей малой диффузионной способности близки к типичным коллоидным системам. Тем не менее, определение коэффициента диффузии широко используется для нахождения молярной массы полимеров, например, белков.

Несмотря на малый коэффициент диффузии, растворы ВМС обладают, как правило, высокой седиментационной устойчивостью

Некоторые свойства растворов ВМС

- *Оптические свойства.* Молекулы полимеров нельзя обнаружить в растворах при ультрамикроскопических наблюдениях. Это объясняется тем, что растворы полимеров гомогенны, и линейные макромолекулы приближаются к коллоидным растворам только по длине, а в двух других измерениях соответствуют размерам обычных молекул.
- Растворы ВМС способны рассеивать свет, хотя и в меньшей степени, чем типичные дисперсные системы.
- Растворы полимеров помимо светорассеяния обнаруживают избирательное поглощение световых лучей. По ультрафиолетовым и инфракрасным спектрам поглощения можно судить о строении молекулы полимера.

Некоторые свойства растворов ВМС

Агрегативная устойчивость. Растворы ВМС, если они находятся в термодинамически равновесном состоянии, агрегативно устойчивы, как и истинные растворы. При введении больших количеств электролитов наблюдается выделение ВМС из растворов.

Выделение же из раствора ВМС происходит при добавлении относительно больших количеств электролита, не подчиняется правилу Шульце-Гарди и является обычно обратимым процессом – после удаления из осадка электролита промыванием или диализом ВМС снова способно к растворению.

катионы по мере уменьшения их высаливающего действия могут быть расположены в ряду:

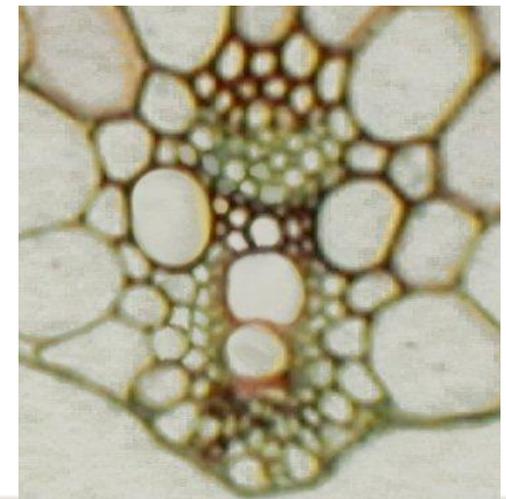
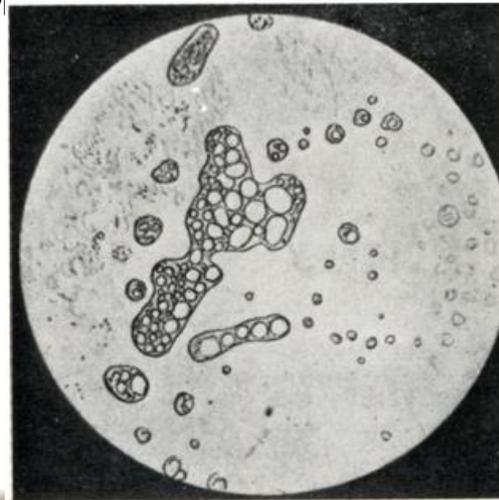
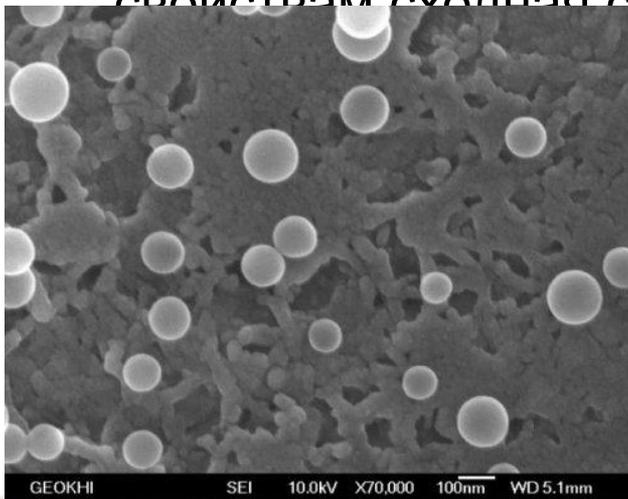


Подобный же ряд для анионов имеет вид:



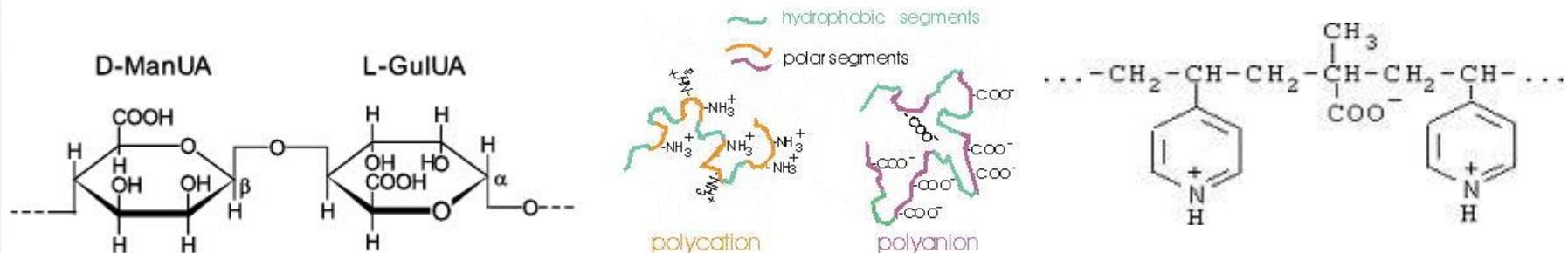
Коацервация

- В результате высаливания обычно возникают образования, похожие на коагуляты – волокна, хлопья, творожистые осадки. Однако в некоторых случаях высаливание приводит к образованию капелек второй жидкой фазы - структурированной жидкости, приближающейся по свойствам к студню. Это явление называется *коацервацией* и характерно для ряда белков.
- Коацервации способствует понижение температуры, изменение рН. Коацерват – термодинамически неравновесная система, по свойствам сходная с эмульсиями.



Полиэлектролиты

Подобно растворам НМС, растворы ВМС можно разграничить на электролиты и неэлектролиты. Полиэлектролитами называют ВМС, имеющие ионогенные группы. Их значение определяется тем, что к ним относятся важнейшие природные соединения – белки и нуклеиновые кислоты. Из других природных соединений отметим полисахариды – альгиновые кислоты и гепарин. К полиэлектролитам относятся также почва и синтетические ионообменные смолы.



Полиэлектролиты

По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на три группы.

1. Полиэлектролиты кислотного типа, содержащие группы (гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал) или (агар – агар).

2. Полиэлектролиты основного типа, имеющие, например, группу $-NH_3^+$. Такие полимеры получают синтетическим путём.

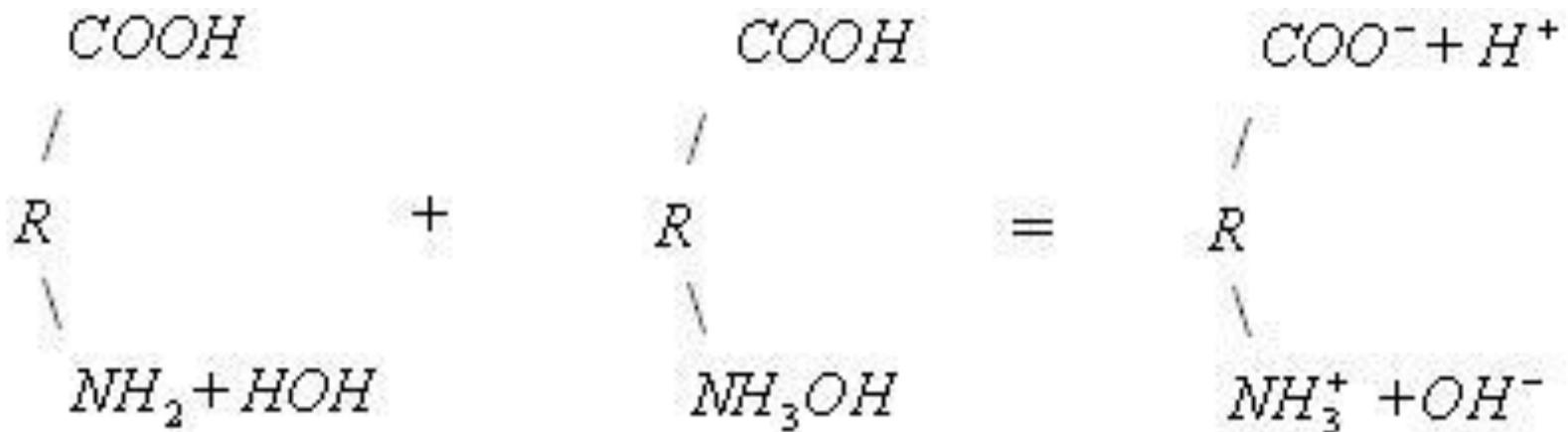
3. Полиамфолиты – ВМС, содержащие и кислотную, и основную группы (белки с группами и $-NH_3^+$ и синтетические полимеры).

Полиэлектролиты, за исключением белков, характеризуются высокой плотностью расположения ионогенных групп – обычно на одно звено цепи приходится по одной ионогенной группе.

Изоэлектрическая точка белков

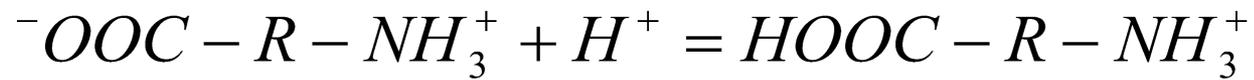
Молекула белка имеет электрический заряд, обусловленный почти исключительно диссоциацией ионогенных групп и . Эти группы принадлежат конечным аминокислотам, т. е. находящимся на концах полипептидных цепочек, а также дикарбоновым и диаминовым аминокислотам, расположенным в середине цепочки.

Схематически диссоциацию этих групп белка, учитывая гидратацию аминогрупп, можно представить



Изоэлектрическая точка белков

В кислой среде белок заряжается положительно:



а в щелочной среде – отрицательно:



Значение рН, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии, то есть в состоянии, при котором число разноименных зарядов в белковой частице одинаково и ее общий заряд равен нулю, называется изоэлектрической точкой данного белка.

•

.

Методы определения ИЭТ

По электрофоретической подвижности. Исследуемый белок подвергают электрофорезу в буферных растворах с разным значением рН. В буфере, рН которого совпадает с ИЭТ данного белка, перемещения белка к электродам не будет.

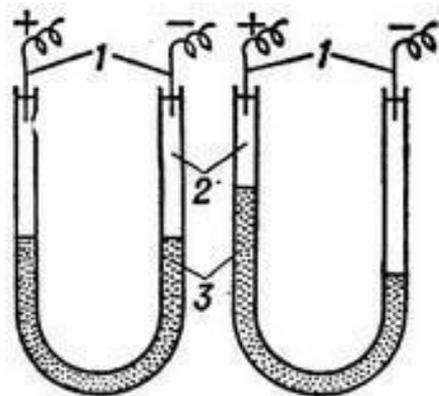


Схема свободного (фронтального) электрофореза. Положение границ раздела: а — до опыта; б — после опыта. 1 — электроды; 2 — растворитель; 3 — раствор белка

По ^астепени ^бкоагуляции. В пробирки наливают буферные растворы с различным значением рН, затем туда вносят разные количества исследуемого белка и добавляют спирт. Наиболее выраженное помутнение произойдет в пробирке с буфером, рН которого соответствует ИЭТ.

Методы определения ИЭТ

По скорости желатинирования. В пробирки наливают буферные смеси с различным значением рН и добавляют концентрированный раствор исследуемого белка. Желатинирование быстрее всего произойдет в растворе, рН которого наиболее близко к ИЭТ.

По величине набухания. Одинаковое количество сухого белка насыпают в ряд пробирок, туда же наливают равные объемы буферных растворов с различным значением рН. Наименьшим набухание белка окажется в пробирке, где рН среды будет ближе всего к ИЭТ.



Мембранное равновесие Доннана

Присутствие в организме солей белков, отделенных клеточной мембраной от растворов электролитов, приводит к перераспределению электролитов и соответственно влияет на осмотическое давление по обе стороны мембраны. Перераспределение электролитов подчиняется выведенному Доннаном уравнению мембранного равновесия.

Представим себе клетку, находящуюся в растворе электролита, например . Внутри клетки находится соль белка, белковые ионы которой не диффундируют через мембрану:

$$PtNa_z = Pt^{z-} + zNa^+$$

Мембранное равновесие Доннана

При контакте клетки с раствором внутрь нее вследствие диффузии переходит некоторое количество отсутствующих там ионов Cl^- , обозначенное через x . За ионами Cl^- перейдет такое же количество ионов Na^+ , так как иначе в результате неравномерного распределения разноименно заряженных ионов возникает электрическое поле, препятствующее диффузии ионов Cl^- . Концентрацию ионов в клетке и растворе до и после распределения можно обозначить так:

$$\left\{ \begin{array}{l} [Na^+]_H = [Cl^-]_H = C_H \\ [Na^+]_B = C_B \end{array} \right\}$$

до

$$\left\{ \begin{array}{l} [Na^+]_H = [Cl^-]_H = C_H - x \\ [Na^+]_B = C_B + x \\ [Cl^-]_B = x \end{array} \right\}$$

после распределения

где индекс v означает электролит внутри клетки; H – электролит снаружи клетки

Мембранное равновесие Доннана

В системе устанавливается равновесие, при котором число ионов, проходящих через мембрану в ту и другую сторону, будет одинаково. Это возможно, если будут равны произведения их концентраций по обе стороны клеточной мембраны:

$$[Na^+]_B [Cl^-]_B = [Na^+]_H [Cl^-]_H \quad (C_B + x)x = (C_H - x)(C_H - x)$$

Решим уравнение:

$$C_B x + x^2 = C_H - 2C_H x + x^2;$$

$$C_B x = C_H - 2C_H x;$$

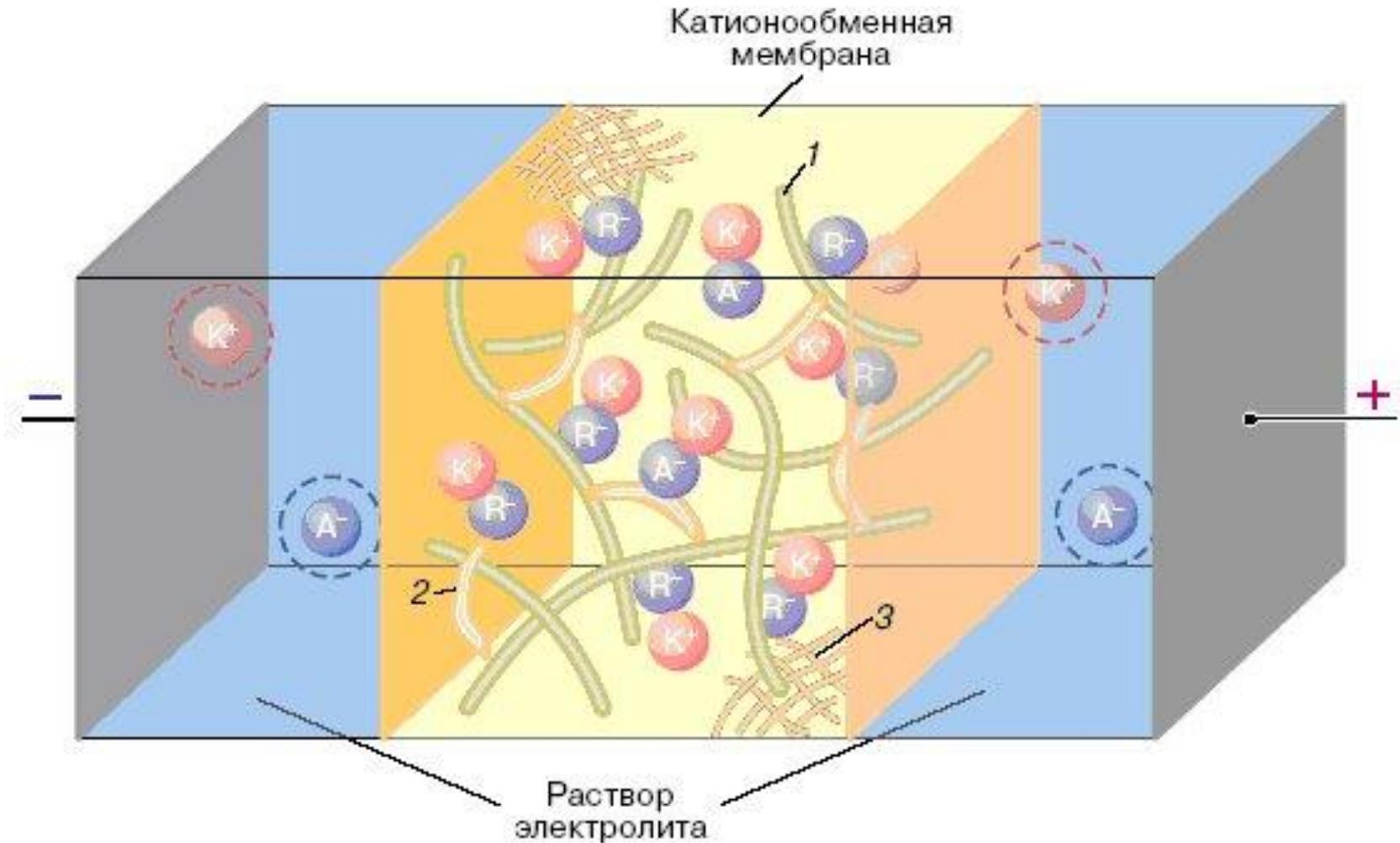
$$C_B x + 2C_H x = C_H;$$

$$x(C_B + 2C_H) = C_H;$$

Получаем уравнение
Доннана:

$$x = \frac{C_H^2}{C_B + 2C_H}$$

Мембранное равновесие Доннана



Мембранное равновесие Доннана

Возможны три варианта исходного распределения ионов по обеим сторонам мембраны.

1. Если до начала перераспределения концентрация Na^+ была значительно выше, чем внутри клетки, т.е. если $c_H \gg c_B$, то в уравнении Доннана в знаменателе можно пренебречь малой величиной слагаемого c_B . Тогда

$$x = \frac{C_H^2}{2C_H} = \frac{C_H}{2},$$

т.е. внутрь клетки перейдет примерно половина ионов электролита из внешней среды. Электролит распределяется поровну между внутренней и внешней средой рассматриваемой системы.

Мембранное равновесие Доннана

. Если до перераспределения концентрация N_a внутри была значительно выше, чем снаружи, т.е. $c_H \ll c_B$, то в уравнении Доннана в числителе будет малая величина. При делении получим еще меньшее частное. Таким образом, и в этом случае внутрь клетки перейдет определенная часть ионов электролита (это количество зависит от соотношения исходных c_H и c_B).

3. Если $c_H = c_B$, то уравнение можно преобразовать:

$$x = \frac{C_H^2}{C_H + 2C_H} = \frac{C_H^2}{3C_H} = \frac{C_H}{3},$$

т.е. в этом случае внутрь переместится третья часть ионов электролита, находящихся снаружи.

Таким образом, при соприкосновении клетки с раствором электролита во всех случаях некоторое количество электролита перейдет в клетку, поэтому осмотическое давление всегда будет выше, чем в окружающем растворе.

ГЕЛИ И СТУДНИ

Гелями и студнями называют твердообразные нетекучие структурированные системы, образовавшиеся в результате действия молекулярных сил сцепления между коллоидными частицами или макромолекулами полимеров

Застудневание может происходить спонтанно в результате изменения температуры, при концентрировании раствора или при добавлении к нему не слишком большого количества электролита.

В зависимости от природы веществ получают либо *хрупкие* гели - структурированные двухфазные системы, либо *эластичные* гели, т.е. студни - структурированные однофазные системы (Ребиндер).

Структурированные системы

Гели

Хрупкие (не набухающие и необратимые)
получают из гидрофобных золей

коагуляционные
структуры

конденсационно-
кристаллизационные

Студни

Эластичные (обратимые и набухающие)
получают из растворов ВМС и ксерогелей

ограниченно набухают
(желатин, агар-агар)

неограниченно набу-
хают (альбумины, гум-
миарабик)

Хрупкие гели получают из жестких коллоидных частиц, благодаря чему объем гелей от высушивания или оводнения мало изменяется. Поэтому такие гели называют *ненабухающими*. Сюда следует отнести *коагели* – структуры, образовавшиеся в результате коагуляции золей; осадки в астабилизированных коллоидных системах. К таким системам относят также *лиогели* - системы, получившиеся в результате гелеобразования некоторых гидрозолей, например гидрозолей гидроксида железа, оксида алюминия или ванадия

Тиксотропия

Многие гели и студни под влиянием механических воздействий при перемешивании, встряхивании и т.д. способны разжижаться, переходить в золи или растворы полимеров, а затем, при хранении в покое, с большей или меньшей скоростью вновь застудневать. Если вновь полученный гель или студень вновь перемешать, то он снова разжижается, вязкость его уменьшается до вязкости исходного золя или раствора полимера. Но стоит оставить полученную систему в покое, как она через некоторое время снова превращается в гель или студень.

Такое повторное разрушение студня и геля протекает изотермически и называется *тиксотропией* (от греческих слов *тиксис* – встряхивание и *тропос* – изменяться):

гель ↔ золь

студень ↔ раствор.

Старение гелей. Синерезис

- Особенно важное значение имеет процесс разделения геля или студня на две фазы, названный *синерезисом*. Обычно при хранении гелей и студней на их поверхности появляются капельки жидкости, размер и число которых постепенно увеличиваются, и, наконец, они сливаются в сплошную массу. Одновременно с выделением жидкости сам гель или студень уменьшается в объеме и обычно становится менее прозрачным.

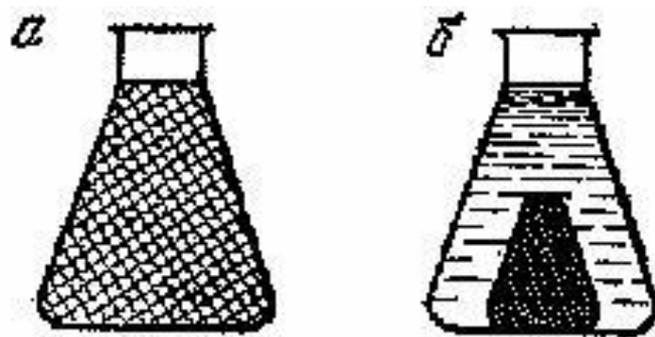


Рис.7.3 Явление синерезиса: а- гель до синерезиса; б- разделение геля на две фазы.

Диффузия в гелях и студнях

- Сетчатая структура разбавленных гелей и студней, в которых содержание воды достигает 95-99%, позволяет растворенным в воде электролитам и другим низкомолекулярным соединениям диффундировать в них приблизительно с такой же скоростью, как и в воде или другой дисперсионной среде. Если диффузия не сопровождается какими-либо побочными явлениями (химическим взаимодействием диффундирующего вещества со студне- и гелеобразователем, адсорбционными и другими процессами), скорость диффузии подчиняется закону Фика.

Диффузия в гелях и студнях

- Если диффузия осложняется одновременно протекающими адсорбционными процессами и химическими реакциями между частицами геля или студня с диффундирующим веществом, то закон Фика здесь уже не приложим - вместо постепенного перехода концентраций наблюдается резкий скачок.
- На диффузию в гелях и студнях влияет ряд факторов, из которых наибольшее значение имеют структура и концентрация геля и студня, а также степень дисперсности и природа частиц диффундирующего вещества.

-

Диффузия в гелях и студнях

- Зависимость скорости диффузии от концентрации системы связана с тем, что при увеличении ее концентрации увеличивается и плотность структурной сетки, уменьшаются размеры ячеек, заполненных дисперсионной средой, следовательно, затрудняется проникновение через гель или студень диффундирующих частиц. Установлено, что коэффициент диффузии электролитов в 10%-ном студне желатины понижается по сравнению с чистой водой на 50%. а в 30%-ном – на 90%.