

ЛЕКЦИЯ № 7

Тема: «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ» «ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ ВМС»

Введение

Окружающие нас вещества, чаще представлены растворами или дисперсными системами.

Дисперсной называется система, в которой одна из фаз представлена мелкими частицами, равномерно распределенными в объеме другой однородной фазы.

Дисперсную фазу составляют мелкораздробленные частицы, равномерно распределенные в дисперсной системе.

Дисперсионную среду составляет однородная непрерывная фаза, в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Классификация дисперсных систем

1. По размеру частиц дисперсной фазы:

10^{-6} - 10^{-4} – грубодисперсные (эмульсии, суспензии, аэрозоли);

10^{-9} - 10^{-6} – микрогетерогенные (коллоидные растворы);

10^{-10} - 10^{-9} –молекулярно-дисперсные (истинные растворы);

2. По структурно-механическим свойствам:

Свобододисперсные системы представлены подвижной фазой, частицы не связаны между собой и равномерно распределены в объеме дисперсионной среды (золи, эмульсии, суспензии, аэрозоли, кровь, молоко).

Связнодисперсные системы представлены неподвижной фазой, т.к. образуют сплошную структуру, внутри которой заключена дисперсионная среда (гели, студни, кости, мембраны)

3. По силе взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды:

К **лиофобным** (слабое взаимодействие) системам относят золи, эмульсии, суспензии, аэрозоли; к **лиофильным** (сильное взаимодействие) – коллоидные растворы. И в тех и других структурными единицами являются *мицеллы* – микроструктуры, образующиеся при взаимодействии компонентов дисперсной фазы и дисперсионной среды.

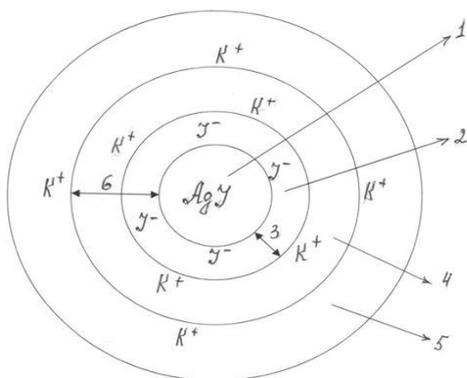
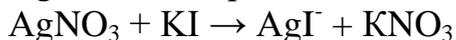
Строение мицеллы

Мицелла – содержит нерастворимое в данной дисперсионной среде ядро, состоящее из диспергированного твердого вещества (агрегата) с адсорбированными ионами (потенциалопределяющими ионами – ПОИ). По правилу Панета – Фаянса «на поверхности твердого вещества адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку, т.е. ионы,

имеющие общую атомную группировку с агрегатом». Эти ионы и придают поверхности ядра электрический заряд. После возникновения заряда ядро притягивает из раствора ионы с противоположным знаком (противоионы), образуется двойной электрический слой. Часть противоионов прочно притягивается к ядру, образуя адсорбционный слой противоионов. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется частицей или гранулой. Гранула характеризуется двойным электрическим слоем, который образуется из потенциалоопределяющих ионов и противоионов. Противоионы, которые находятся вне гранулы, образуют диффузный слой противоионов.

Схема строения мицеллы

Пример: золь иодида серебра, полученного по реакции взаимодействия AgNO_3 и KI при избытке KI .



Строение мицеллы:

1 – агрегат; 2 – потенциалоопределяющие ионы; 3 – ядро; 4 – противоионы адсорбционного слоя; 5 – противоионы диффузного слоя; 6 – гранула

Свойства коллоидных растворов

1. **Оптические свойства** объясняются способностью рассеивать свет.

2. **Диализ** - процесс очищения коллоидных растворов от ионов и молекул низкомолекулярных примесей в результате их диффузии в чистый растворитель сквозь полупроницаемую мембрану.

Электродиализ - это диализ в условиях наложения постоянного электрического поля, под действием которого катионы и анионы приобретают направленное движение к электродам.

Метод очищения крови по принципу диализа, называется **гемодиализом**. Примером служит аппарат «искусственная почка» (АИП), применяемый при острой почечной недостаточности. АИП подключается к системе кровообращения больного, и кровь протекает через систему, снабженную мембранами с избирательной проницаемостью, которые снаружи омываются физиологическим раствором. В процессе гемодиализа кровь очищается от патологических компонентов, после чего поступает обратно в организм.

3. **Коагуляция и седиментация.**

Коллоидные растворы, как термодинамически неустойчивые системы, могут

разрушаться самопроизвольно или под действием внешних воздействий.

Коагуляцией называется процесс слипания коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов из-за потери коллоидным раствором агрегативной устойчивости.

Седиментация – соосаждение коллоидных частиц, в результате укрупнение частиц в процессе слипания и с увеличением их молекулярной массы.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложению их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов). Коагуляция проявляется в процессе свертывания крови. Свертывание крови играет в организме две противоположные роли: с одной стороны, уменьшает потерю крови при повреждении ткани, с другой - вызывает образование тромбов в кровеносной системе. Свертывание крови - очень сложный ферментативный процесс. Одновременно в крови действует антисвертывающая система, основой которой является гепарин - антикоагулянт крови.

Природу крови необходимо учитывать при ее консервировании. Так как свертыванию крови способствуют катионы кальция, то их удаляют из крови, предназначенной для консервирования, используя различные физико-химические способы. Например, добавка цитрата натрия переводит кальций в осадок, после чего кровь сохраняется в охлажденном состоянии, оставаясь пригодной для переливания в течение 30 суток. Цельную кровь можно декальцинировать также методом ионообмена, используя для этого Натриониты.

Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце-Гарди:

Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, имеющие знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь человека необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется «привыканием».

Изоэлектрическим состоянием называется состояние коллоидных частиц, при котором электрокинетический потенциал равен 0 и которое характеризуется отсутствием направленного движения гранул в электрическом поле.

Устойчивость коллоидных растворов.

К коллоидным системам относят и биологические жидкости живого организма, такие как кровь, плазма, лимфа, моча, спино-мозговая жидкость. О состоянии организма можно судить по многим показателям этих жидкостей (СОЭ, форменные элементы крови, белки, углеводы, липиды), т.к. в норме и при патологии эти показатели разнятся. Это связано, прежде всего, с устойчивостью коллоидных растворов, что очень важно для медиков.

Устойчивость дисперсных систем характеризует способность дисперсной фазы сохранять состояние равномерного распределения частиц дисперсной фазы, во всем объеме дисперсионной среды.

Виды устойчивости:

Седиментационная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии и не оседать под действием сил тяжести.

Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы противодействовать их слипанию между собой и тем самым сохранять неизменными свои размеры.

Влияние высокомолекулярных соединений на устойчивость лиофобных коллоидов.

Коллоидной защитой называется повышение агрегативной устойчивости лиофобных золь при добавлении к ним ВМС.

Механизм защитного действия заключается в том, что вокруг мицелл коллоидного раствора образуются адсорбционные оболочки из макромолекул ВМС. Таким образом, что гидрофобные участки внутрь, а гидрофильные наружу.

Высаливание называется разрушение лиофильных коллоидных растворов в результате практически полной десольватации мицелл, сопровождающиеся выделением ПАВ или ВМС в виде хлопьев.

Солубилизацией называется проникновение в структуру мицелл молекул различных веществ.

Грубодисперсные системы

Суспензиями называются грубодисперсные дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсная фаза представлена твердыми частицами с размерами 10^{-6} - 10^{-4} м. Суспензии седиментационно неустойчивые системы, применяются в медицинской практике при лечении ряда кожных заболеваний, содержащих кальциевые, магниевые, цинковые и др. препараты.

Эмульсиями называются грубодисперсные системы из несмешивающихся жидкостей, состоящие из мельчайших капелек одной жидкости, размерами 10^{-6} - 10^{-4} м (дисперсная фаза), распределенных в объеме другой жидкости (дисперсионной среды). Эмульсии седиментационно неустойчивые системы, примером служат лекарственные препараты: маалокс, фосфолюгель и др.

Аэрозолями называются грубодисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсная фаза представлена твердыми или жидкими частицами с размерами 10^{-7} - 10^{-4} м. Туман – газ/жидкость, пыль – газ/твердое вещество.

Электрокинетические явления в дисперсных системах: электрофорез и электроосмос

Электрический заряд может возникать на любой твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью. Значение удельного заряда сравнительно небольшое: например, для глины на границе с водой оно составляет несколько десятков милликулонов, поэтому поверхность куска глины массой 1 кг, равная сотым долям квадратного метра, будет иметь ничтожно малый электрический заряд. Частицы глины общей массой 1 кг реализуют поверхность в миллионы раз большую, чем ее сплошной кусок, что приводит к резкому увеличению заряда поверхности. Появление значительного заряда поверхности является причиной возникновения особых электрокинетических явлений, характерных только для дисперсных систем.

Электрокинетическими называют такие явления, которые возникают при воздействии электрического поля на дисперсные системы и в результате перемещения частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды. Несмотря на различие электрокинетических явлений все они связаны с наличием двойного электрического слоя и определяются ζ -потенциалом, который именно поэтому и называют электрокинетическим.

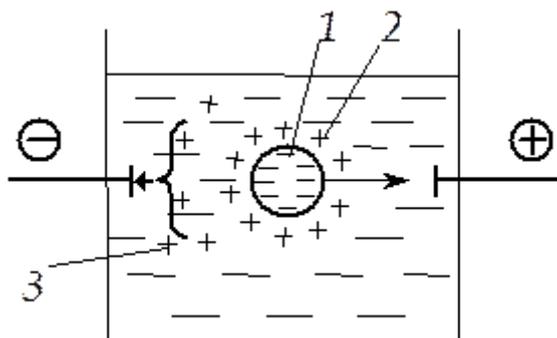
Внешнее электрическое поле вызывает такие электрокинетические явления дисперсных систем, как электрофорез и электроосмос.

Электрофорез - это перемещение под действием электрического поля частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды. Схема электрофореза показана на рис. 6.11, где частица дисперсной фазы для наглядности дана в увеличенном масштабе. При наложении внешнего электрического поля частицы дисперсной фазы начинают двигаться к электроду, знак заряда которого противоположен знаку ζ -потенциала; направление движения частицы на рисунке показано стрелкой.

Движение частиц при электрофорезе обусловлено притяжением разноименных зарядов. Диффузный слой не препятствует взаимодействию разноименных зарядов. Противоионы в этом слое подвижны, распределяются неравномерно и не в состоянии экранировать действие внешнего электрического поля на частицы дисперсной фазы. Движение частиц происходит по границе скольжения.

В процессе электрофореза нарушается сферическая симметрия диффузного слоя противоионов, и он начинает двигаться в сторону, противоположную движению частиц. Противоположно направленный поток частиц диффузного слоя (2) тормозит движение частиц. Этот эффект называют электрофоретическим торможением.

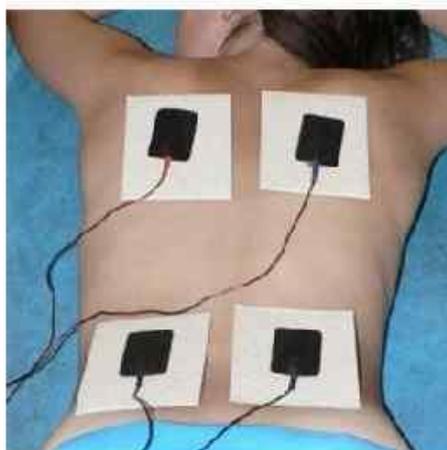
Схема электрофореза:



При электрофорезе происходит движение частиц дисперсной фазы в направлении силовых линий электрического поля. Электрофорез используют для получения новых материалов, нанесения покрытий, очистки веществ от примесей и выделения продуктов. В медицине электрофорез применяют для введения лекарственных веществ. На кожу пациента накладывают тампон, смоченный раствором лекарственного препарата, а сверху - электроды, к которым приложен низкий, безопасный для организма потенциал. В ходе этой процедуры частички лекарственного препарата под действием электрического поля переходят в ткани организма человека.

МЕТОДИКИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА

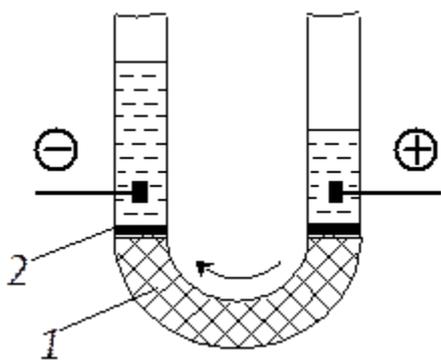
- Гальваническая (чрескожная) – Чаще всего проводится электрофорез из растворов лекарственных препаратов, которыми смачивают специальные прокладки. Прокладки представляют собой марлю, сложенную в 2-4 слоя, или фильтровальную бумагу. Раствор лекарственного вещества в необходимом количестве и концентрации переносится на прокладку, которая располагается на теле. На лекарственную прокладку помещают защитную, причем размеры обеих прокладок должны быть одинаковыми. А на защитную прокладку устанавливают электрод аппарата для электрофореза. Второй электрод устанавливается на противоположной стороне тела, чтобы создать линию, вдоль которой будет двигаться лекарственное вещество.



Электроосмосом называют перемещение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля (рис. 7.4). Движение дисперсионной среды обусловлено притяжением разноименных зарядов. Оно происходит зачастую в капиллярах и в каналах пористых тел. Когда ζ -потенциал отрицательный, то положительно заряженные противоионы диффузного слоя притягиваются к отрицательному электроду. Противоионы увлекают за собой жидкость, составляющую дисперсионную среду. В результате этого происходит движение жидкости, причем перемещение жидкой дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы, как и в случае электрофореза, происходит по границе скольжения.

Схема электроосмоса

1 - дисперсная система; 2 - перегородка



Электроосмос используют, например, для обезвоживания древесины и других пористых материалов: строительных, грунта, продуктов питания, сырья для пищевой промышленности и др. Влажную массу помещают между электродами, а вода в зависимости от структуры ДЭС движется к одному из них и собирается в специальной емкости.

Для осуществления электрофореза или электроосмоса необходимо внешнее электрическое поле, т.е. движение частиц при электрофорезе или среды при электроосмосе является следствием воздействия этого поля.

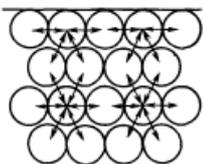
Следует отметить, что явление электрофореза характерно главным образом для коллоидных растворов (золей), т.е. для систем, у которых размеры частиц дисперсной фазы не превышают 0,1 мкм. Электроосмос может наблюдаться не только в отношении коллоидных растворов, которые являются высокодисперсными системами, но и в отношении средне- и грубодисперсных систем.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение.

Частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы, расположенные на поверхности, взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода.

Поверхностный слой вещества в конденсированном состоянии:



Следствием этого явления является то, что средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы g_v . Важной характеристикой поверхностной фазы является поверхностная энергия G_s – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности N :

$$G_s = N(g_s - g_v)$$

Под **поверхностной энергией** понимается энергия Гиббса (G_s) – образования поверхности. Она равна произведению удельной поверхностной энергии σ на площадь поверхности раздела фаз S :

$$G_s = \sigma \times S$$

Удельная поверхностная энергия ($\text{Дж}/\text{м}^2$) равна работе, необходимой для образования единицы площади свободной поверхности. Удельная поверхностная энергия определяется природой того или иного вещества. Чем выше энергия взаимодействия между частицами вещества, тем выше удельная поверхностная энергия. С увеличением температуры удельная поверхностная энергия уменьшается. Вблизи критической температуры поверхностное натяжение равно нулю.

Термин поверхностная энергия применяется к границе раздела газ – твердое тело. Для границы раздела конденсированных фаз (жидкость – жидкость, жидкость – твердое вещество) применяют термин межфазная энергия. Для границы раздела фаз жидкость – газ (пар) обычно используют термин удельная поверхностная энергия, называемая поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение σ – важнейшая термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности. В случае жидкой поверхности раздела поверхностное натяжение правомерно также рассматривать как работу, необходимую для увеличения единицы длины контура свободной поверхности:

$$G_s = \sigma \times \Delta L$$

где ΔL – увеличение длины контура свободной поверхности, м;

σ – поверхностное натяжение, н/м.

Благодаря поверхностному натяжению жидкость при отсутствии внешних силовых воздействий принимает форму шара, отвечающую минимальной величине поверхности и, следовательно, наименьшему значению свободной поверхностной энергии. Одним из путей понижения свободной поверхностной энергии является сорбция.

Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-неактивные вещества. Изменение поверхностной активности в гомологических рядах (правило Траубе)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.

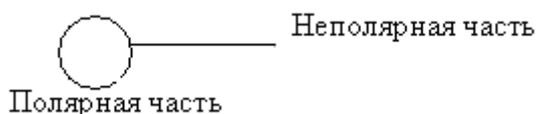
Поверхностно-неактивные вещества стремятся уйти с поверхности в объем жидкости.

Вещества, поверхностное натяжение которых равно поверхностному натяжению растворителя, равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом раствора

Рассмотрим поверхностно-активные, или дифильные (двояколюбящие), вещества. Поверхностно-активные вещества состоят из двух частей

- **полярной**
- **неполярной**

Строение поверхностно-активных веществ:



ПАВ являются следующие классы веществ:

- **спирты R-OH;**
- **альдегиды R-COH;**
- **карбоновые кислоты R-COON.**

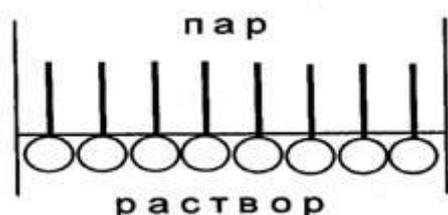
Углеводородные радикалы (CH_3- ; C_2H_5- ; $C_{17}H_{35}-$ и т.д.) представляют собой неполярную часть поверхностно-активного вещества, которая может быть как угодно длинной.

Функциональные группы – COH, COON представляют полярную часть поверхностно-активного вещества (ПАВ). Примеры ПАВ: олеиновая

кислота ($C_{17}H_{33}COOH$), натриевая соль стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COONa$, мыло).

Молекулы ПАВ менее полярны, чем молекулы воды. Благодаря этому взаимодействие молекул воды между собой сильнее, чем молекул воды с молекулами ПАВ. В результате молекулы ПАВ будут вытесняться из раствора в поверхностный слой. Повышение концентрации третьего вещества в поверхностном слое, в частности, молекул ПАВ, приводит к понижению поверхностного натяжения.

Предельная ориентация молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое:



Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, Траубе и Дюкло установили для гомологических рядов поверхностно-активных веществ, правило:

«В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу CH_2 увеличивает поверхностную активность в 3–3,5 раза»

Сорбция. Абсорбция. Адсорбция

Сорбция – это способность одного вещества поглощать другое. Сорбент - поглотитель, сорбат – вещество, которое поглощается.

Абсорбция – проникновение сорбата по всему объему сорбента.

Адсорбция – процесс накопления одного вещества в результате диффузии в поверхностном слое другого вещества на границе раздела фаз.

Адсорбция из растворов на твердом теле (имеющая поверхность раздела) бывает двух видов:

1. **Молекулярная** – адсорбция из растворов молекул слабых электролитов.

2. **Ионная** – это адсорбция из растворов ионов.

Величина адсорбции на твердом сорбенте зависит от:

- природы адсорбента, адсорбата, растворителя,

- температуры ($>T \rightarrow <A$)
- концентрации ($>C \rightarrow >A$)
- давления ($>P \rightarrow >A$)

Адсорбция прямо пропорциональна удельной поверхности адсорбента; адсорбция зависит от концентрации адсорбата в растворе и описывается уравнением Фрейндлиха и Лэнгмюра.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_{\Phi} c^n,$$

где K - константа, численно равная адсорбции при равновесной концентрации, равной единице; n - константа, определяющая кривизну изотермы адсорбции, ее значение колеблется в пределах от 0,1 до 0,6.

Уравнение Фрейндлиха применимо при средних значениях равновесных концентраций. Для нахождения констант его логарифмированием приводят к уравнению прямой: $\lg K_{\Phi} + n \lg c$;

Уравнение Лэнгмюра:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot c}{\alpha + c},$$

где Γ - адсорбция, моль/г; Γ_{∞} - предельная адсорбция: количество адсорбата, покрывающего поверхность адсорбента плотным монослоем. Характеризует адсорбционную способность адсорбента; α - константа адсорбционного равновесия, отражает способность адсорбата адсорбироваться, равна отношению констант скоростей десорбции и адсорбции; c - концентрация вещества в растворе, моль/л.

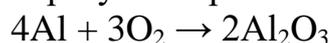
Адсорбцию характеризуют количеством молей или массой вещества, накапливающегося на границе раздела фаз в расчете на единицу массы адсорбента (моль/г) или на единицу площади поверхности раздела фаз (моль/см² или г/см²).

В зависимости от природы взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая – это адсорбция, вызванная ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия (невысокий тепловой эффект). При физической адсорбции между адсорбентом и адсорбатом происходит только межмолекулярное взаимодействие, т.е. сцепление достаточно непрочное, и со временем начинается обратный процесс – десорбции;

Хемосорбция – это адсорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием адсорбента с поглощаемым веществом (возникают химические связи, значительный тепловой эффект).

При химической адсорбции (хемосорбции) между адсорбентом и адсорбатом возникает химическое взаимодействие, в результате чего между ними образуется третье вещество (рис. 6.4):



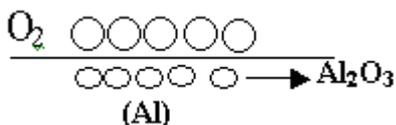


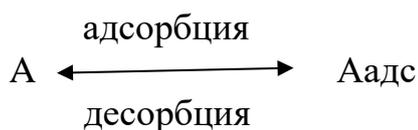
Рис. 7.2. Хемосорбция

Химическая сорбция намного прочнее физической. Ещё одно отличие между физической и химической сорбцией заключается в том, что при повышении температуры физическая адсорбция уменьшается, а химическая увеличивается.

В чистом виде физическая и химическая адсорбция встречаются редко, чаще всего адсорбция включает элементы их обеих.

Адсорбция протекает самопроизвольно – энергия Гиббса при адсорбции имеет отрицательное значение: $\Delta G_{\text{адс}} < 0$. Тепловой эффект имеет отрицательное значение $\Delta H_{\text{адс}} < 0$. В то же время в процессе адсорбции происходит упорядочение адсорбированных частиц: $\Delta S_{\text{адс}} < 0$.

При физической адсорбции с увеличением температуры энергия Гиббса системы возрастает и при некоторой T_p наступает равновесие:



При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону десорбции. Таким образом, вещество можно адсорбировать при невысокой температуре и десорбировать при более высокой температуре.

Примеры сорбентов-лекарственных препаратов: активированный уголь, энтеросгель, полисорб, полифепам, эубикор, пектины (полимеры галактуроновой кислоты, содержатся в овощах и фруктах) – природный сорбент.

Механизм молекулярной адсорбции лежит в основе гемосорбции – очищении крови от токсических веществ с помощью различных адсорбентов.

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ БИОПОЛИМЕРОВ

Важнейшими биополимерами являются белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды, которые как поступают извне, так и синтезируются в организме. Свойства этих высокомолекулярных соединений, и прежде всего биологические, зависят не только от того, какие структурные звенья входят в состав макромолекулы, но и от их взаимного пространственного расположения, то есть от их конформации в растворе.

Конформация определяет структуру ВМС, которая определяет их свойства; от свойств зависят функции ВМС. Изменение

конформации может происходить за счет изменения температуры, рН, ионного состава жидкостей, в котором находятся ВМС.

Классификация ВМС:

1. природные: белки, жиры, углеводы и нуклеиновые кислоты
2. синтетические – каучуки, волокна, полимеры....

Физико-химические свойства ВМС:

1) размер частиц – размеры макромолекул ВМС соизмеримы с размерами коллоидных частиц, что объединяет их свойства.

2) медленно диффундируют – малая скорость диффузии через мембраны

3) способны к коагуляции (слипанию - в результате потери заряда) и седиментации (соосаждения в результате увеличения молекулярной массы) – схожи с коллоидными.

4) образуются самопроизвольно, гомогенны, термодинамически устойчивы, лиофильны, равновесны и обратимы – свойства сходны с истинными растворами.

5) растворы ВМС имеют низкое осмотическое давление

Специфические свойства ВМС:

- 1) свободное вращение звеньев в полимере;
- 2) способность к набуханию;
- 3) способность к желатинированию;
- 4) аномальная вязкость

1. Макромолекулы в растворе представляют собой различные ее пространственные формы, возникающие в результате вращения отдельных молекулярных фрагментов вокруг одинарных связей и стабилизирующиеся вследствие возникновения межмолекулярных связей между отдельными группами данной макромолекулы или с молекулами веществ, находящимися в окружающем растворе.

2. Набухание и растворение.

Набухание – это самопроизвольный процесс избирательного поглощения низкомолекулярных молекул растворителя высокомолекулярным соединением за счет односторонней диффузии растворителя, сопровождаемый увеличением объема и массы взятого образца ВМС.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. При ограниченном набухании происходит гидратация молекул, обусловленная электростатическим взаимодействием диполей воды и заряженных макромолекул (в результате диссоциации

ионогенных групп: амино- и карбоксильной групп). Процесс образования гидратной оболочки -это первая стадия, за счет диффузии – экзотермичен, а вторая стадия набухания, за счет осмоса (т.к. гидратированный белок представляет собой полупроницаемую мембрану) – эндотермичен.

Неограниченное набухание ВМС заканчивается растворением.

Процесс растворения низкомолекулярного вещества заключается в основном диффузией растворяемого вещества в растворитель. В отличие от процесса растворения низкомолекулярного вещества, *процесс растворения ВМС* заключается в диффузии молекул растворителя в объем полимера.

Факторы, влияющие на набухание:

1. Природа ВМС: жесткие, кристаллические и с небольшой молекулярной массой набухают хуже.

2. Температура: согласно принципа Ле-Шателье, на первой стадии набухания понижение температуры ускоряет процесс набухания, а на второй наоборот - необходимо повышение температуры для увеличения процесса набухания.

3. Изменение рН среды: связано с изменением процесса диссоциации ионогенных групп макромолекул ВМС.

4. Природа растворителя: подобное растворяется в подобном.

3. Застудневание или способность к желатинированию - происходит в результате ограниченного набухания ВМС или частичного испарения растворителя из раствора ВМС.

4. Вязкость – свойство текучих тел (газов и жидкостей) оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой. Особенности вязкости растворов ВМС, связаны с формой и структурой макромолекул, а также характером межмолекулярных взаимодействий, как внутри макромолекул, так и между ними. Для концентрированных растворов ВМС характерны: *структурная вязкость* – образование внутренних структур и нормальная -наличие неассоциированных молекул. *Общая вязкость* растворов ВМС представлена суммой структурной и нормальной вязкости. *Аномальная вязкость* – разрушение внутренних структур полимера, т.е. нарушение структурной вязкости, при перемешивании, предварительном нагревании и др.

Вязкость крови зависит от содержания в ней белков и форменных элементов, от калибра кровеносных сосудов. При патологических состояниях, возникших вследствие голодания,

изменения с в свертывающей системе или нарушений водно-электролитного баланса, показатели вязкости изменяются.

3. *Осмотическое давление* растворов ВМС низкое. В биологических системах осмотическое давление создается электролитами, неэлектролитами и ВМС. Осмотическое давление крови обусловлено всеми компонентами, а онкотическое, создается только белками.

ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ ВМС

1. Наличие заряда у ВМС (за счет диссоциации собственных ионогенных групп).

2. Наличие гидратной оболочки у ВМС (соответственная ориентация диполей воды)

Нарушение устойчивости растворов ВМС

Денатурация. Это нарушение пространственных структур белковых молекул, за исключением нативной первичной структуры, приводящие к изменениям физико-химических и биологических свойств. Процесс заключается в разрыве не ковалентных связей – ионных, водородных и сил Ван-дер-Ваальса; и дисульфидных мостиков.

Высаливание. Это осаждение белков при введении в раствор больших количеств нейтральных электролитов – солей. Процесс заключается в связывании молекул воды, необходимой для растворения белка, который осаждается в виде хлопьев.

Полнота высаливания зависит от молекулярной массы белков:

Чем больше молекулярная масса, тем меньше их растворимость и тем полнее и быстрее происходит осаждение.

Солубилизацией называется проникновение в структуру мицелл молекул различных веществ.

Коацервация – образование новой жидкой фазы, обогащенной полимером – коацервата, в результате изменения температуры или состава раствора. Коацерват может находиться в исходном растворе в виде капель или образовать сплошной слой (расслаивание). Используют механизм коацервации при микрокапсулировании лекарств, что обеспечивает их устойчивость, пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЛИОФОБНЫХ КОЛЛОИДОВ

Коллоидной защитой называется повышение агрегативной устойчивости лиофобных золь при добавлении к ним ВМС.

Механизм защитного действия заключается в том, что вокруг мицелл коллоидного раствора образуются адсорбционные оболочки из макромолекул ВМС. Таким образом, что гидрофобные участки внутрь, а гидрофильные наружу.

Мембраны и кровь как грубодисперсные системы

Мембраны: многослойные комплексы, включающие билипидный слой, стабилизированный белковыми молекулами, гидрофобные концы которых обращены в сторону молекул липидов, а гидрофильные – в сторону цитоплазмы и наружу, в сторону межклеточного вещества. В силу водородных связей последние притягивают молекулы воды, придавая мембране стабильность и определенную степень гидрофильности. Коллоидные свойства мембран обеспечивают барьерную, метаболическую, разделительную, каркасную, защитную, поддержания тургора в растительных клетках, транспортную, контактную (плазмодесмы, десмосомы), ферментативную и другие функции мембран. Мембраны принимают участие в образовании мембранных клеточных органелл (ядра, митохондрии, лизосомы и др.). Одной из важнейших функций мембран является их участие в лиганд-рецепторном взаимодействии (гликокаликс), обеспечивающем «узнавание» и распознавание чужеродной антигенной информации и др.

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграли большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран. Клеточные мембраны образованы главным образом молекулами двух типов: липидами и белками.

Липиды нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Особенностью мембранных липидов является то, что на одном конце их молекулы есть полярные группы (например, $-\text{COOH}$), обладающие гидрофильными свойствами, тогда как другой ее конец представляет собой длинную углеводородную цепь с гидрофобными свойствами. Липиды образуют бимолекулярные пленки (толщиной около 70 Å), в которых полярные группы располагаются на обеих поверхностях мембраны, а неполярные погружены внутрь ее.

Молекулы белка могут располагаться вблизи внешней и внутренней поверхностей мембраны, а также проникать, частично или полностью, через всю ее толщину.

Обычно клеточные мембраны весьма прочны и обладают свойствами

электрического изолятора. Биологические мембраны не являются жесткими структурами. Например, во многих случаях белки и липиды внутри мембран находятся в постоянном движении.

Кровь - сложная дисперсная система, в которой плазма выполняет роль дисперсионной среды, а дисперсная фаза представлена ВМС (белки, липиды, углеводы), катионами и анионами. Однако по определению максимальных размеров, которых могут достигать коллоидные частицы он составляет 10^{-7} м., тогда как размер тромбоцитов равен $0,5-0,75 \times 10^{-6}$ м, эритроцитов: 7×10^{-6} м, а размеры лейкоцитов превышают размеры эритроцитов в несколько раз. Таким образом, форменные элементы не могут считаться дисперсной фазой коллоидной системы и сами, представляют из себя, коллоид в коллоиде. Тем не менее, именно они обуславливают вязкость крови, которая в 5 раз превышает вязкость воды.

К настоящему времени наиболее изученными являются коллоидные системы плазмы крови. Практически все органические составляющие плазмы находятся в ней в коллоидном состоянии. Основной дисперсионной средой является вода, дисперсионная фаза представляет собой самые разнообразные по химическому составу и молекулярному строению вещества: от молекул аминокислот и олигопептидов до крупных белковых молекул (фибрин, альбумины, глобулины, ферменты, нуклеопротеиды, гормоны белковой природы, транспортные белки и др.); от молекул моно- и дисахаридов и жирных кислот до лецитинов, триглицеридов и липидных хиломикронов высокой и низкой плотности. Плазма крови содержит избыток низкомолекулярных органических веществ, таких как мочевины, креатинин, холестерин, стероидные гормоны, витамины. В плазме находятся катионы электролитов калия, натрия, магния, кальция, анионы хлора, сульфата, фосфата, карбоната, а также полный спектр микроэлементов.

С точки зрения коллоидной химии плазма крови представляет собой сложную систему коллоидов. Белки представляют собой основную составляющую дисперсионной фазы. Обращая свои гидрофобные группы ($-CH_2$, $-CH_3$ и др.) в сторону нерастворимых в воде молекул липидов, стероидов и жирных кислот, а гидрофильные концы ($-COOH$, $-NH_2$, $-SH$) - в сторону молекул воды и электролитов, белки являются основными стабилизаторами коллоидной системы плазмы крови. Обладая наряду с этим амфотерными свойствами, они являются основными переносчиками, транспортерами низкомолекулярных веществ в организме. Основными белками крови являются сывороточные альбумины и фибриноген. Именно эти соединения обеспечивают коллоидные свойства плазмы, в т.ч. её вязкость и др.

В крови находится целый ряд белков, представляющих собой каскадные системы, обеспечивающие осуществление жизненно важных функций организма. Сюда относятся свёртывающая и противосвёртывающая системы крови (система фибринолиза), калликреин-кининовая система и система комплемента. Нарушение целостности тканей в результате травм, попадания в кровь чужеродных объектов (вирусы, бактерии) нарушают

поверхностное натяжение и другие свойства этих коллоидных систем. Это приводит к активации фактора Хагемана, который запускает в действие первые три из названных систем. Активация системы свёртывания приводит к образованию на поверхности бактерий и вирусов, а также на повреждённых тканях нитей фибрина из фибриногена. Одновременно фактор Хагемана активирует плазмин из системы фибринолиза, который разрушает нити фибрина на фибринпептиды. Т.о., запускается каскад белков двух действующих в противоположном направлении систем, которые приходят в динамическое равновесие между собой. При этом растворённый в плазме в виде золь фибриноген ферментативным способом переходит в фибрин, представляющий собой гель и обратно, подобно тому, как это происходит при изотермическом обратимом переходе золь в гель и обратно, что получило название **тиксотропии**. Явление тиксотропии ранее было описано вне живого организма (Г. Фрейндлих). Тиксотропные структуры возникают лишь при определённой концентрации коллоидных частиц и электролитов и относятся к коагуляционным структурам, образующимся при определённых условиях. В нашем примере такой переход осуществляется под действием ферментов свёртывающей и противосвёртывающей систем крови.

Активация фактором Хагемана калликреин-кининовой системы также приводит к последовательной, каскадной активации белков этой системы, расширению капилляров и повышению их проницаемости.

Система комплемента имеет колоссальное значение в сохранении иммунного гомеостаза и борьбе с чужеродными агентами (бактерии, вирусы, злокачественные клетки). Система состоит из 25 белков, которые активируются компонентом C_3 и последовательно переходят в состояние золь-гель, присоединяясь к комплексу антиген-антитело.

Липиды находятся в плазме в виде эмульсий. Частицы дисперсной фазы липидных эмульсий получили название хиломикронов. Дисперсное состояние и величина хиломикронов напрямую зависят от участия в процессе их эмульгации белковых молекул. Белки способствуют эмульгированию липидов, находящихся в плазме, осуществляют их транспорт и как бы передают другим белкам при передаче через мембраны. Хиломикроны крови состоят из холестерина и жирных кислот, нейтральных липидов и фосфолипидов с присоединенными к ним молекулами белков. В клинической практике их называют липопротеидами высокой (ЛПВП) и низкой (ЛПНП) плотности. Определение их количественного содержания в крови пациентов имеет большое значение в диагностике гиперхолестеринемии и борьбы с ней.

При патологических состояниях в плазме крови могут оказаться вещества различной химической природы, которые в норме либо отсутствуют в ней, либо присутствуют в очень небольших количествах. Так, при заболеваниях, сопровождающихся нарушениями выделительной функции пораженных органов, в плазме крови резко изменяется содержание ряда ее компонентов: при желтухах резко возрастает содержание желчных кислот и продуктов распада гемоглобина, при уремии – продуктов катаболизма белков мочевины и креатинина, ионов калия; при различных

инфекциях в ней появляются микробные токсины белковой или полисахаридной природы, при химических отравлениях - чужеродные химические вещества. Изменения в белковом составе плазмы крови могут происходить при многих заболеваниях. Они бывают наиболее выражены при миеломной болезни и болезни Вальденстрема, при которых в крови в больших количествах обнаруживаются так называемые парапротеины - макроглобулины М типа белка Бенс Джонса, а также при коллагенозах и злокачественных новообразованиях, сопровождающихся гиперпродукцией иммуноглобулинов. Эти изменения нарушают биохимический состав и влияют на коллоидные свойства плазмы крови и те функции, которые должны выполнять ее коллоидные компоненты. Так, например, нарушения в системах свертывания – противосвертывания крови сдвигает динамическое равновесие между ними в сторону преобладания процесса свертывания, что приводит к образованию тромбов в кровеносных сосудах. Это, в свою очередь, является патогенетической основой развития инфарктов миокарда, ишемических инсультов головного мозга и тромбозов сосудов любой локализации.