

## Специфические свойства растворов ВМС

Рассматриваемые вопросы:

1. Осмотические свойства растворов.
2. Вязкость растворов ВМС.
3. Мембранное равновесие Доннана.
4. Застудневание (желатинирование). Возникновение связнодисперсных систем и их свойства

### Осмотические свойства растворов ВМС

Осмотическое давление для растворов ВМС заданной концентрации в эксперименте превышает давление, вычисленное по уравнению Вант-Гоффа:  $P_{\text{осм.}} = cRT$ . Это объясняется тем, что макромолекулы из-за больших размеров и гибкости цепей ведут себя в растворе как несколько более мелких молекул. Кинетической единицей является не вся макромолекула, а ее фрагменты (сегменты), обладающие относительной подвижностью. Число этих подвижных сегментов возрастает с увеличением гибкости цепи макромолекул и концентрации ВМС в растворе.

Для расчета осмотического давления растворов ВМС используется уравнение Галлера:

$$P_{\text{осм}} = \frac{RT}{M}c + \beta c^2 \text{ или } \frac{P_{\text{осм}}}{c} = \frac{RT}{M} + \beta c,$$

где  $c$  – массовая концентрация ВМС в растворе, кг/м<sup>3</sup> (г/л);  $M$  – средняя молярная масса ВМС, кг/ моль, численно равная молекулярной массе;  $\beta$  – коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы.

При небольших концентрациях полимера и для полимеров, молекулы которых имеют форму сферических глобул, например гемоглобина ( $\beta = 0$ ), уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа:  $P_{\text{осм.}} = cRT/M$ .

Биологические системы – сложные системы, растворы которых содержат неэлектролиты, электролиты, биополимеры. Все эти компоненты

вносят вклад в суммарное осмотическое давление. Общее осмотическое давление крови достигает 7,7–8,1 атм. Осмотическое давление в растворах ВМС в значительной степени зависит от температуры и рН. Его значение оказывается самым низким в изоэлектрической точке и увеличивается при смещении рН в обе стороны от нее.

Часть осмотического давления крови, обусловленная высокомолекулярными соединениями, в основном белками, называется онкотическим давлением. Оно невелико, составляя в норме всего около 0,5% суммарного осмотического давления плазмы крови (0,04 атм или 2,5–4,0 кПа), и тем не менее играет важную роль в биологических процессах.

Содержание белков в плазме крови значительно выше, чем в межклеточной жидкости, а стенка сосуда практически не пропускает большие молекулы белков. В то же время молекулы воды и небольшие ионы легко обмениваются через стенку сосудов. Поскольку межклеточная жидкость содержит значительно меньше белков, то и ее онкотическое давление также меньше, чем в плазме крови, что способствует движению жидкости из межклеточного пространства в кровяное русло. Однако при работе сердца возникает гидростатическое давление, которое в артериальной части капилляра значительно увеличивает онкотическое давление белков, и благодаря этой разнице вектор движения жидкости направлен из крови в межклеточную жидкость. В венозной части капилляра гидростатическое давление меньше, чем онкотическое, поэтому вектор движения жидкости направлен уже из межклеточного пространства в сосудистое русло. При уменьшении содержания белков в крови (заболевания печени, голодание) происходит уменьшение онкотического давления, жидкость задерживается в тканях, что также приводит к возникновению отеков.

Итак, гидростатическое давление крови падает от артериальной части к венозной, причем в артериальной части  $P_{ГК} > P_{ОНК}$ , а в венозной –  $P_{ГК} < P_{ОНК}$ . Это обеспечивает перемещение воды из артериальной части капилляра в межклеточную жидкость, венозная часть капилляра, наоборот, втягивает

межклеточную жидкость (рис.1 ).

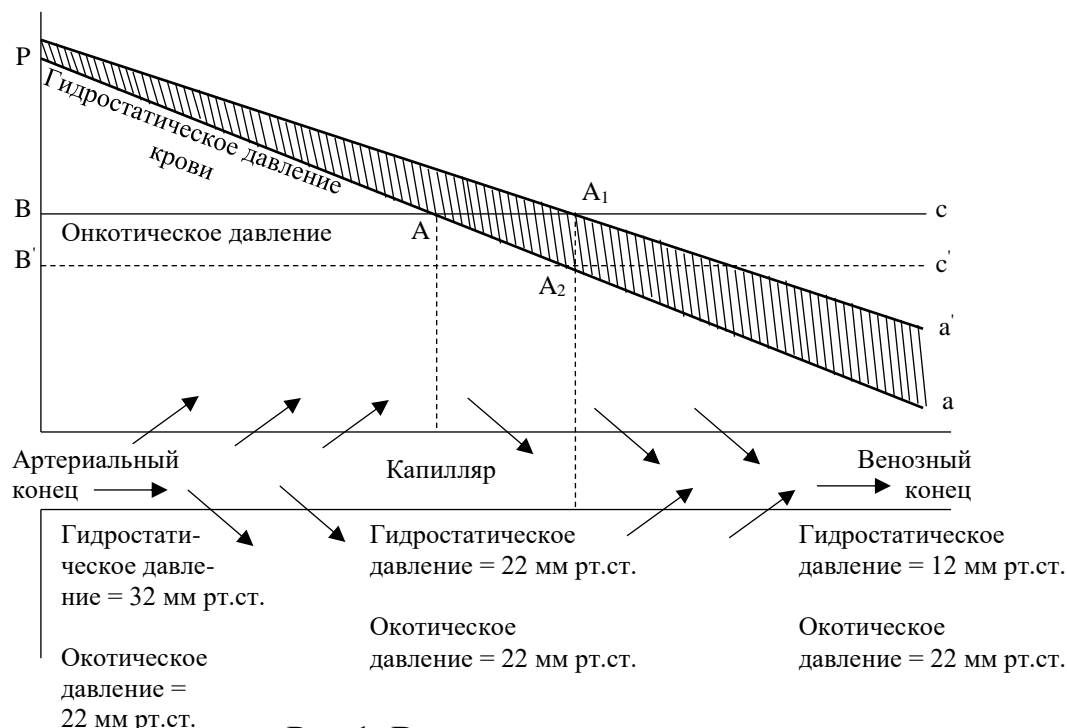


Рис.1. Возникновение онкотического давления

### Вязкость растворов ВМС

Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидкостей оказывать сопротивление действию внешних сил, вызывающих их течение.

Единицей вязкости в СИ является Паскаль-секунда (Па·с). Применяется и внесистемная единица вязкости Пуаз (П), причем,  $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П}$ .

Для жидкостей характерны два основных типа течения: ламинарное и турбулентное.

Ламинарное течение – это течение в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой. Такое течение возможно при небольшой величине градиента скорости. При его увеличении ламинарное течение переходит в турбулентное, характеризующееся тем, что слои жидкости образуют завихрения и перемешиваются.

По характеру вязкого течения жидкостные дисперсные системы делятся на две группы:

- 1) бесструктурные системы (ньютоновские), частицы которых более или менее свободны и почти не взаимодействуют друг с другом (растворы низкомолекулярных веществ, разбавленные эмульсии, суспензии и золи);

2) структурированные системы (неньютоновские) — содержат частицы, взаимодействующие друг с другом и с дисперсионной средой (растворы ВМС, концентрированные эмульсии и суспензии).

Системы первой группы подчиняются законам Пуазейля и Ньютона: количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, изменяется прямо пропорционально давлению, а коэффициент вязкости является величиной постоянной и не зависит от градиента скорости или давления, приложенного к капиллярному вискозиметру.

Структурированные системы не подчиняются законам Пуазейля и Ньютона. Вычисленная по соответствующему уравнению вязкость таких систем имеет переменное значение и является функцией градиента скорости. У таких систем, чем выше давление, под которым происходит течение жидкости по капилляру, тем больше скорость истечения, т. е. тем ниже величина вязкости, найденная опытным путем. При рассмотрении поведения структурированных систем речь идет о кажущейся, или эффективной, вязкости  $\eta_{\text{каж}}$ , так как истинная вязкость жидкости от скорости истечения не зависит. Аномальное вязкое течение жидких систем второй группы обусловлено возникновением в их объеме внутренних структур.

Наиболее благоприятные условия для образования таких структур наблюдаются в растворах ВМС, так как в большинстве случаев макромолекулы ВМС имеют линейное строение, причем длина их намного превышает размеры в других направлениях. Даже при небольшой концентрации раствора под влиянием межмолекулярных сил макрочастицы непрочно сцепляются и переплетаются друг с другом, образуя пространственную молекулярную сетку-каркас. С повышением давления рыхлый молекулярный каркас разрушается, нити макромолекул распрямляются и ориентируются своей длинной осью в направлении потока, в результате чего понижается гидродинамическое сопротивление и увеличивается скорость течения раствора. Вычисленная по уравнению Ньютона или Пуазейля вязкость падает с увеличением приложенного

давления до тех пор, пока не произойдет достаточно полная ориентация частиц. При дальнейшем повышении давления скорость истечения в некотором интервале значений градиента скорости не изменяется, а затем начинает возрастать вследствие перехода ламинарного истечения жидкости в турбулентное.

Таким образом, вязкость растворов ВМС сложным образом связана с формой и структурой макромолекул, а также характером межмолекулярных взаимодействий как внутри макромолекул, так и между ними. Особенности вязкости растворов ВМС объясняются изменением во времени конформации макромолекул, взаимодействием их между собой, образованием ассоциатов и структурированием системы в целом.

Это необходимо учитывать при работе с биологическими средами и при описании их движения в организме, особенно в капиллярах. По результатам вискозиметрического определения можно ввести коррекцию в лечение. Управление реологическими характеристиками с помощью лекарственных препаратов представляет собой важную задачу и может быть использовано при лечении ряда заболеваний.

В растворах высокомолекулярных соединений обнаруживается аномальная вязкость: она очень высока, непропорционально увеличивается с возрастанием концентрации ВМС в растворе (рис.2) и уменьшается с увеличением давления на протекающую жидкость. Большая вязкость этих растворов зависит от степени сродства между молекулами: силы сцепления гидрофильных молекул белков и полисахаридов с молекулами воды очень высоки, и вязкость их даже в очень разбавленных растворах также будет высокой. Объем свободного растворителя уменьшается, потому что часть его оказывается локализованной (включенной) в петлях структур. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например у каучука. Это обусловлено тем, что цепь макромолекулы располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно

друг друга.

С повышением температуры вязкость растворов ВМС может изменяться по-разному. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, то вязкость раствора понижается с увеличением температуры вследствие уменьшения возможности структурирования. Вязкость растворов, содержащих длинные неразветвленные молекулярные цепи, с повышением температуры может повышаться из-за увеличения интенсивности движения фрагментов макромолекулы, что препятствует ориентации макромолекулы в потоке.

Вязкость водного раствора белка при  $pH = pI$  минимальна (как и его набухание), так как в этом случае конформации макромолекул наиболее компактны.

На вязкость растворов ВМС сильное влияние оказывают малые добавки некоторых минеральных веществ. Например, небольшие количества солей кальция очень сильно повышают вязкость растворов нитроцеллюлозы и желатины.

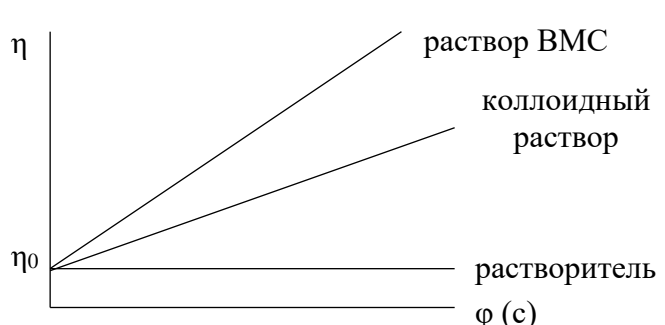


Рис.2. Зависимость вязкости растворов ВМС от концентрации

Для разбавленных растворов ВМС с длинными молекулами немецкий химик Г. Штаудингер нашел следующую зависимость между вязкостью и концентрацией вещества в растворе:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_M M c,$$

где  $\eta - \eta_0 / \eta_0$  – удельная вязкость  $\eta_{уд}$  (она показывает относительное приращение вязкости чистого растворителя при прибавлении к нему высокомолекулярного вещества);  $M$  – молекулярная масса вещества;  $c$  –

массовая концентрация раствора,  $\text{кг/м}^3$ ;  $K_M$  – константа (постоянна для раствора ВМС данного полимергомологического ряда в данном растворителе, составляет порядка  $10^{-4}$ ).

По уравнению Штаудингера, представленному в виде

$$\frac{\eta_{уд}}{K_M c} = M, \text{ можно вычислять молекулярную массу ВМС.}$$

Иногда вязкость растворов ВМС выражают через приведенную вязкость:

$$\eta_{уд}/c = K_M M.$$

Отношение  $\eta_{уд}/c$  называется приведенной (к единице концентрации) вязкостью. Казалось бы, приведенная вязкость для одного и того же полимера не должна зависеть от концентрации. Однако исследования показали, что приведенная вязкость обычно возрастает с повышением концентрации ВМС, причем это возрастание в интервале небольших концентраций происходит линейно (рис.3 ).

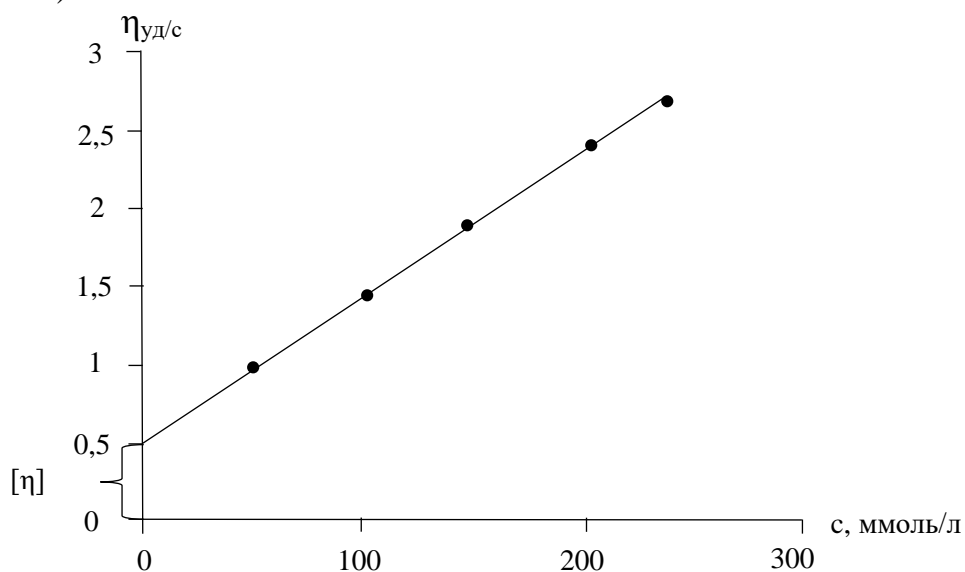


Рис.3. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от с для раствора ВМС

Возрастание значения  $\eta_{уд}/c$  объясняется взаимодействием макромолекул между собой. Отрезок, отсекаемый прямой на оси  $\eta_{уд}/c$ , соответствует величине, так называемой характеристической вязкости. Она обозначается символом  $[\eta]$  и представляет собой приведенную вязкость при бесконечно большом разбавлении раствора. Эта величина условная, имеет

постоянное значение и не зависит от концентрации растворителя и конформационных состояний макромолекул.

Характеристическую вязкость находят графически и по ее величине определяют молекулярные массы ВМС.

Для нахождения молекулярной массы полимера используют характеристическую вязкость, которую рассчитывают по уравнению Марка – Хаувинка – Куна, являющегося модификацией уравнения Штаудингера:

$$[\eta] = KM^\alpha; M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}},$$

где  $K$  и  $\alpha$  – постоянные величины для данного полимергомологического ряда и данного растворителя, определяются опытным путем.

Определение вязкости (вискозиметрия) биологических жидкостей, особенно крови, имеет диагностическое значение.

Начало изучению реологических свойств биологических жидкостей положил Пуазейль, предпринявший в 30–40-х гг. XIX в. попытку оценить вязкость крови. В течение почти ста лет предполагалось, что кровь относится к ньютоновским жидкостям, и только в 20-х гг. XX в. было установлено, что вязкость крови зависит от скорости или напряжения сдвига.

Жан Луи Мари Пуазёйль, в отечественной научной литературе – Пуазейль, иногда Пуазёй – французский врач-физиолог и физик. Он занимался вопросами кровообращения и дыхания у животных и людей. В 1828 г. впервые применил для измерения артериального давления животных ртутный манометр. Исследование проблем кровообращения привело Пуазёйля к гидравлическим исследованиям.

Вязкость крови в норме – 4–5, а плазмы – 1,6 мПа·с. Для сравнения вязкость воды при температуре 20°C составляет 1 мПа·с.

При различных патологических состояниях значения вязкости крови могут изменяться от 1,7 до 22,9 мПа·с.

Движение крови в организме в основном ламинарно. Турбулентности могут возникать в полостях сердца, крупных артериях вблизи него, при



интенсивной физической нагрузке, при некоторых патологических процессах, приводящих к аномальному снижению вязкости крови. Появление локальных сужений в просвете сосудов при образовании атеросклеротических бляшек также может привести к возникновению турбулентности в ходе движения крови.

В норме вязкость крови практически не зависит от возраста, пола, режима питания.

На вязкость крови в живом организме влияют температура (зависимость сложная), гематокрит – величина, равная отношению объема эритроцитов к объему плазмы (в норме  $V_{эр}/V_{пл} = 0,4$ ). При увеличении этого показателя вязкость увеличивается.

К возрастанию вязкости приводит повышение концентрации белков в плазме. На вязкость крови также оказывает влияние состояние мембран эритроцитов. Как известно, нормальные эритроциты отличаются исключительно высокой эластичностью, позволяющей им проникать в мельчайшие капилляры. Потеря эластичности эритроцитов приводит к возрастанию вязкости их суспензий.

Вязкость плазмы крови повышается при атеросклерозе, инфаркте миокарда, венозных тромбозах. Понижение вязкости наблюдается при циррозе печени.

Вязкость крови имеет диагностическое значение для гемодинамики. Чем больше вязкость крови, тем быстрее ослабевает пульсовая волна.

В настоящее время изучаются реологические свойства желудочного сока, мокроты и других биологических жидкостей.

### **Мембранное равновесие Доннана**

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов. Условием данного равновесия является равенство произведений концентраций подвижных ионов по обе стороны мембраны:

$$[Kt^+]_{вн}[An^-]_{вн} = [Kt^+]_{внр}[An^-]_{внр}$$

Доннан (Donnan) Фредерик Джордж (1870–1956) – английский физикохимик, основные работы которого посвящены изучению растворов и коллоидных систем. Создал (1911) теорию мембранного равновесия, позднее названную его именем.

Наличие в клетке ионов белков или гранул мицелл лиофобного золя, которые, в отличие от ионов низкомолекулярных электролитов, не могут диффундировать сквозь мембрану, приводит к установлению мембранного равновесия.

Рассмотрим биологическую систему «клетка – наружный раствор» (межклеточная жидкость). Допустим, что внутриклеточная жидкость содержит только соль белка, катионы которой способны проникать через клеточную мембрану, то есть они подвижны, а анион белка задерживается мембраной (рис.4).

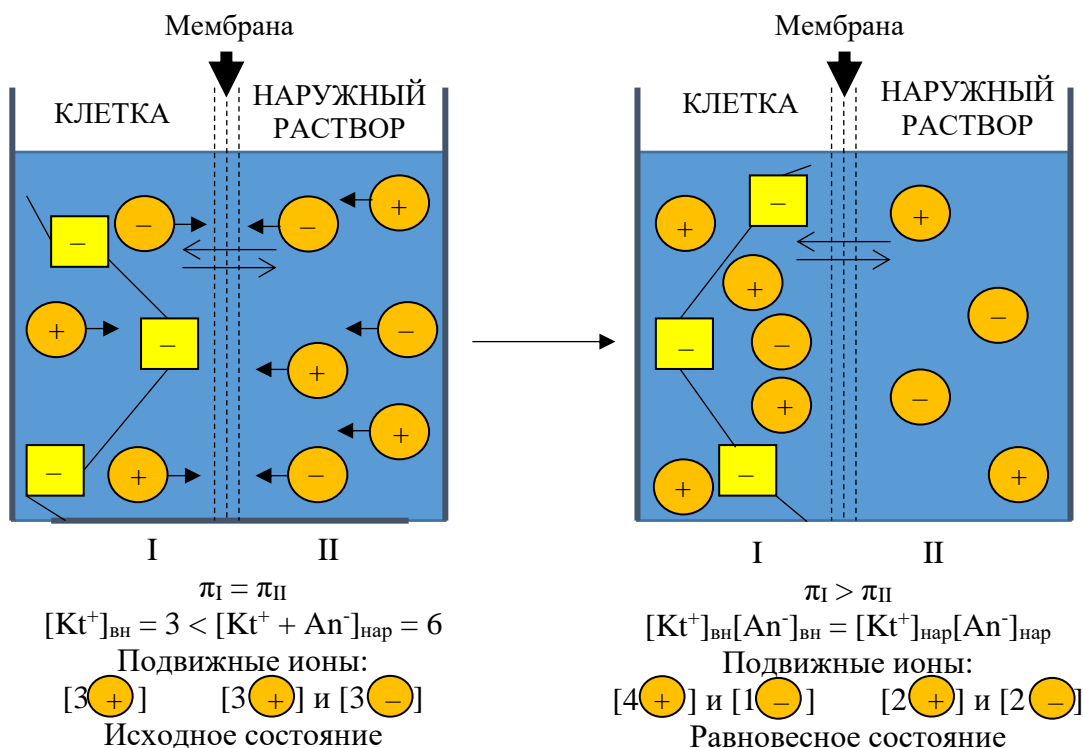


Рис.4. Схема возникновения мембранного равновесия Доннана

Наружный раствор содержит только подвижные ионы сильного электролита, причем общее число ионов такое же, как внутри клетки. При

таком условии внутренний и наружный растворы должны быть изотоничны ( $\pi_1 = \pi_2$ ). Но они не равновесны в отношении распределения подвижных ионов по обе стороны мембраны, способных к диффузии. По законам диффузии через мембрану прежде всего будут проникать подвижные анионы, увлекая за собой соответствующее число подвижных катионов. Этот переход будет идти до тех пор, пока произведение количества подвижных ионов по обе стороны мембраны не выравняется. Перераспределение подвижных ионов – эффект Доннана – приводит к повышению осмотического давления в клетке.

Концентрацию входящего в клетку подвижного иона  $x_i$ , а также равновесные концентрации (независимо от того, какими они были вначале) можно рассчитать по уравнению Доннана:

$$x_i = \frac{c_i^2(\text{нар})}{c_i(\text{нар}) + 2c_i(\text{внутр})}$$

За счет присутствия в клетке солей белка сумма концентраций подвижных ионов внутри клетки всегда будет больше, чем в наружном растворе.

Это обуславливает возникновение разности потенциалов между внутренней и наружной поверхностями мембраны, называемой мембранным потенциалом. Знак заряда внутренней поверхности мембраны будет совпадать со знаком заряда иона белка. Таким образом, осмотические свойства системы уравновешиваются ее электростатическими свойствами.

Уравнение Доннана рассмотрено для случая, когда снаружи имеется соль, а внутри клетки только один из ее ионов. Однако положение не изменяется, если у белка и электролита вне клетки нет общего иона. Таким образом, при соприкосновении клетки с раствором электролита некоторая часть его всегда перейдет в клетку, поэтому осмотическое давление, зависящее от концентрации ионов электролита и белка, всегда будет выше, чем в окружающем растворе. Этот факт объясняет поддержание тургора клеток даже в изотонических растворах. В то же время в гипертонических растворах происходит не только потеря клеткой воды, но и переход некоторой

части соли внутрь клетки.

Пример. По одну сторону мембраны (внутри клетки) находится раствор с концентрацией натриевой соли белка (ProtNa), равной 0,1 моль/л, по другую сторону мембраны – раствор с концентрацией хлорида натрия, равной 0,2 моль/л. Вычислите концентрации электролитов по обе стороны мембраны после установления равновесия.

Решение:

Так как соли натрия и внутри, и вне клетки являются сильными электролитами, начальная концентрация ионов  $\text{Na}^+$  вне клетки составляет 0,2 моль/л, а внутри – 0,1 моль/л. Молекулы белка через мембрану не проходят.

Обозначим количество ионов натрия (в пересчете на 1 л раствора), которое перейдет через мембрану внутрь клетки по закону Доннана,  $x$  моль; таким же будет и количество ионов хлора, которое перейдет вслед за ионами натрия.

По уравнению Доннана:

$$x(\text{Na}^+) = \frac{c^2(\text{Na}^+)_{\text{внеш}}}{c(\text{Na}^+)_{\text{внутр}} + 2c(\text{Na}^+)_{\text{внеш}}} = \frac{0,2^2}{0,1 + 2 \cdot 0,2} = 0,08 \text{ моль/л.}$$

Количество ионов хлора, перешедших в клетку, равно количеству ионов натрия и равно 0,08 моль/л. Находим количество ионов натрия и хлора, которые остались снаружи:

$$c(\text{Na}^+)_{\text{внеш}} = c(\text{Cl}^-) = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Находим количество ионов натрия внутри клетки:

$$c(\text{Na}^+)_{\text{внутр}} = 0,1 + 0,08 = 0,18 \text{ моль/л.}$$

Ответ: в состоянии равновесия Доннана концентрация ионов ( $\text{Na}^+$ ) составит снаружи 0,12 моль/л, внутри – 0,18 моль/л; ионов хлора снаружи – 0,12 моль/л, а внутри – 0,08 моль/л.

Эффект Доннана (неравномерное распределение электролитов между клеткой и омывающей ее жидкостью) оказывает большое влияние на жизнедеятельность клеток, в частности на величину биопотенциала.

## Застудневание (желатинирование).

Возникновение связнодисперсных систем и их свойства

Процесс застудневания (желатинирования) – это превращение жидкой системы в твердообразную, причем обычно дисперсная фаза и дисперсионная среда остаются в прежних отношениях и не разделяются.

**Студни** – связнодисперсные системы «полимер – растворитель», характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии вязкого течения. Для этих систем иногда применяют термин «гели», который в коллоидной химии обозначает скоагулированные золи. И хотя исторически термин «гель» впервые появился при исследовании именно полимерной системы (водного раствора желатина), после размежевания коллоидной химии и химии полимеров в последней чаще используют термин «студни».

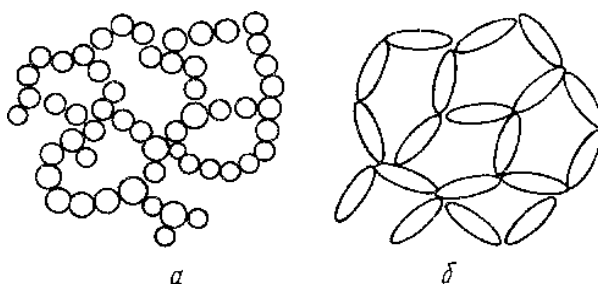
Студень – гомогенная система, состоящая из ВМС и растворителя. При образовании студней между макромолекулами полимера возникают водородные связи, электростатические взаимодействия или более прочные межмолекулярные силы сцепления, приводящие к образованию пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены жидким раствором или растворителем (рис. ).

Студни преимущественно образуются высокополимерами с гибкими макромолекулами. Благодаря гибкости пространственной сетки студень при высушивании легко деформируется, сжимается, так что можно высушиванием получить совершенно сухой полимер, который сохраняет эластичность. Он снова способен набухать в подходящем растворителе. Процесс обратим и может быть повторен неоднократно.

Студни в клетках – внешние слои цитоплазмы, а в организме – мозг, кожа, хрящи, глазное яблоко.

В отличие от студней, гели – это двухфазные гетерогенные системы, образованные из высокополимеров с жесткими макромолекулами или из лиофобных зольей. Благодаря жесткости частиц и всего каркаса геля его объем

при высушивании сокращается сравнительно немного. По мере удаления растворителя макромолекулы сближаются, но до известного предела из-за большой жесткости. Постепенно растворитель в ячейках заменяется воздухом, после чего остается пористая масса, которая пронизана тончайшими капиллярами и полостями, заполненными воздухом, – твердая пена. После высушивания гели теряют способность вновь образовывать растворы, т. е.



являются необратимыми системами. К гелям относятся различные пористые и ионообменные адсорбенты (силикагель), ультрафильтры, искусственные мембраны.

Рис.5. Схемы строения пространственной сетки студня:

а – из сферических частиц; б – из удлиненных частиц.

Явление застудневания родственно коагуляции и все факторы, обуславливающие коагуляцию, точно так же действуют и при застудневании. От обычной коагуляции процесс отличается тем, что здесь не образуется осадок частиц коллоида, а вся масса коллоида, связывая растворитель, переходит в своеобразное полужидкое состояние, приобретая при этом некоторые свойства твердых тел.

Существенное значение для застудневания или гелеобразования имеет природа вещества как гидрофобных зольей, так и растворов полимеров. Не все гидрофобные золи могут переходить в гели. Так, например, золи благородных металлов (золота, платины, серебра) не способны застудневать, что объясняется своеобразным строением этих коллоидных частиц и низкой концентрацией их зольей. При застудневании разделения на фазы не происходит, так как растворитель вместе с дисперсной фазой составляет одно целое – гель или студень.

Для каждого полимера существует точка гелеобразования, которая

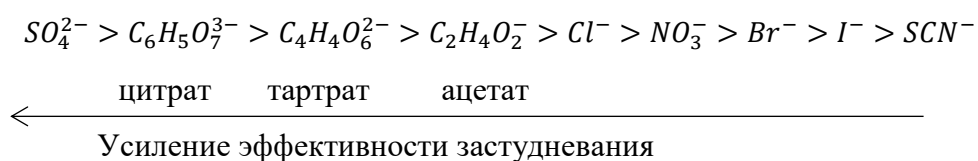
соответствует определенному пороговому значению концентрации раствора данного полимера, ниже которого раствор не переходит в гель. Для водного раствора агар-агара (полисахарид) при комнатной температуре она равна 1,2%, а для желатина (белок) – 0,5%.

Большое влияние на процесс застудневания в водных растворах белков имеет рН растворов. Чем ближе к ИЭТ (pI), тем легче идет структурообразование в растворе биополимера, так как в макромолекулах белков находятся противоположно заряженные группы, взаимодействующие с такими же группами других макромолекул. Это облегчает образование межмолекулярных связей.

Как и при коагуляции, различные электролиты по-разному влияют на процесс застудневания. Это влияние оценивают, измеряя время, прошедшее с момента прибавления электролита к раствору до его застудневания. Преимущественное влияние на застудневание имеют анионы, тогда как катионы независимо от заряда почти не влияют на этот процесс. Некоторые анионы задерживают застудневание, а другие ускоряют его. Действие анионов, замедляющих желатинирование, проявляется тем сильнее, чем выше их концентрация.

Если сравнивать соли с одинаковым катионом и различными анионами, то оказывается, что наиболее эффективно действуют серноокислые и уксуснокислые соли, ускоряющие застудневание. Хлориды и иодиды задерживают, а роданиды совершенно устраняют возможность перехода растворов ВМС в студень.

Анионы на желатинирование влияют в следующем порядке (лиотропный ряд Гофмей-стера):



Различия в указанных свойствах электролитов объясняются степенью их гидратации, которая наибольшая у сульфат- и цитрат-ионов, а также

различной адсорбируемостью анионов. Роданид- и иодид-ионы лучше адсорбируются вместе со своими гидратными оболочками, тем самым затрудняет процесс желатинирования.

Электролиты способствуют частичной дегидратации макромолекул, причем анионы более активны, чем катионы. Анионы лучше связывают воду, чем полярные группы полимера. «Оголенные» участки полимера взаимодействуют между собой, что способствует образованию внутренней сетчатой структуры. Если на набухание электролиты влияют по «прямому» лиотропному ряду, то на застудневание – по «обратному».

Повышение концентрации ВМС в растворе увеличивает количество столкновений частиц при броуновском движении, что способствует структурообразованию и ускоряет процесс застудневания.

Существенное влияние на застудневание оказывает температура. Совершенно твердый при комнатной температуре 10%-ный желатиновый студень при нагревании в теплой (40–50°C) воде быстро разжижается и переходит в раствор.

Процесс застудневания не совершается мгновенно при достижении определенной температуры, требуется более или менее продолжительное время, необходимое для перегруппировки составных частей в вязкой системе. Это постепенное застудневание носит название созревания. Оно продолжается и после образования студня и выражается в приобретении им большей механической прочности.

Многие гели и студни, например желатин, агар-агар, гидрат окиси железа и др., под влиянием механических воздействий при перемешивании или встряхивании способны разжижаться, переходить в золи или растворы полимеров, а затем при хранении в покое опять застудневать. Подобное превращение может происходить несколько раз, оно протекает изотермически и называется тиксотропией.

**Тиксотропия** – одно из доказательств того, что структурообразование в студнях и гелях происходит в основном за счет сил Ван-дер-Ваальса, которые



сравнительно легко разрушаются. Полная изотермическая обратимость перехода геля в золь (студень – раствор) – это то, что отличает тиксотропию от процессов застудневания и плавления, которые идут неизотермично, т. е. только при изменении температуры.

В живых системах тиксотропия наблюдается при сотрясении мозга и последующем его восстановлении.

При хранении гелей и студней в системах происходят изменения, связанные с агрегацией частиц. В результате каркас студня постепенно сжимается в более плотную массу и подвижная жидкая фаза отслаивается. На поверхности студней вначале появляются отдельные капли жидкости, которые со временем превращаются в сплошную массу. Сам же студень сокращается в объеме и становится менее эластичным. Такой процесс самопроизвольного расслаивания студней получил название **синерезиса**.

Для гелей синерезис – процесс необратимый, для студней повышением температуры можно приостановить синерезис и вернуть студень в исходное состояние.

Таким образом, синерезис – необратимый процесс старения геля, сопровождаемый упорядочением структуры с сохранением первоначальной формы, сжатием сетки и выделением из нее растворителя (рис.6).

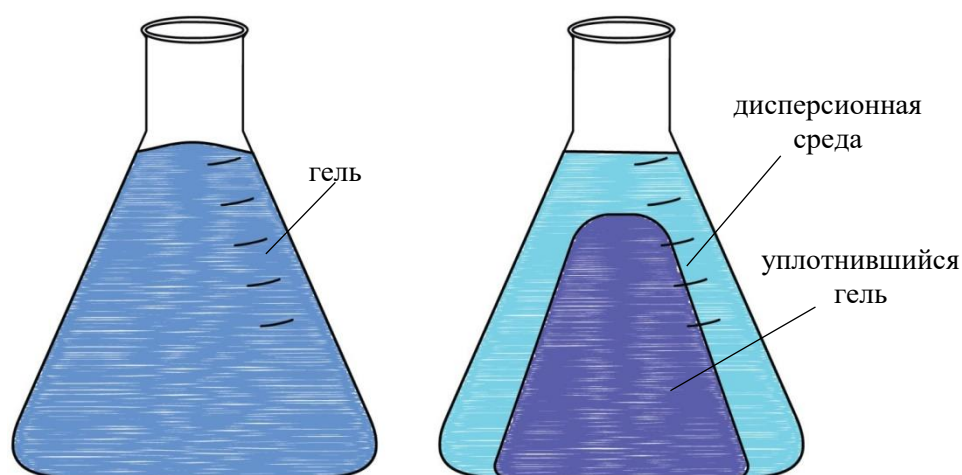


Рис.6 Синерезис

Этот процесс наблюдается при продолжительном стоянии геля и объясняется медленным «углублением» его структурирования, которое

началось еще при гелеобразовании в свобододисперсной системе, содержащей полимер. При этом происходит стягивание молекул полимера, цепи его становятся жесткими, вследствие чего выделяется плотное тело, копирующее форму сосуда, в котором находится гель, и окруженное разбавленным раствором полимера. Электролиты, способствующие набуханию, уменьшают синерезис. Ускорению процесса синерезиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций.

Синерезис имеет практическое значение. Это явление происходит, например, при выделении сыворотки из кровяного сгустка, образовавшегося при свертывании крови, или молочной сыворотки из скисшего молока. Расслоение вискозы, черствение хлеба, разжижение киселя, крахмального клейстера, кондитерских изделий (мармелада, желе, джема) – все это примеры синерезиса.

Существует определенная связь синерезиса с проблемой старения. Ткани молодого организма эластичны, содержат больше воды, а с возрастом эластичность и содержание воды в них уменьшаются. Известно, что мясо старых животных намного плотнее, а кости тоньше, чем у молодых.

Упругие и эластичные свойства студней проявляются при сокращении мышц для совершения механической работы.

Гели и студни используют в медико-биологических исследованиях для проведения химических реакций, электрофореза, иммуноэлектрофореза. Химические реакции в гелях протекают с небольшой скоростью, причем при образовании нерастворимых солей такие реакции имеют периодический характер. Отложение осадков происходит слоями в виде концентрических колец (впервые наблюдал немецкий химик Р. Лизеганг), разделенных прозрачными прослойками. Поэтому камни, образующиеся в почках и желчном пузыре, имеют также слоистый узор (рис.7, а–г).

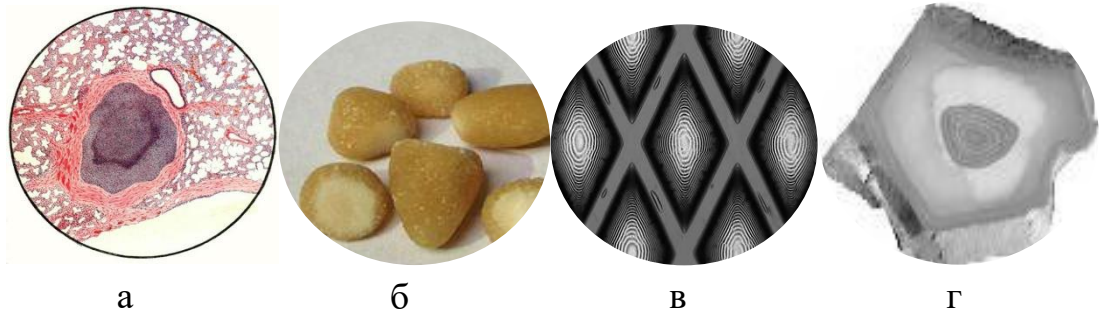


Рис.7. Осадки: обызвествленный туберкулезный очаг в легком (а); почечный камень (б) (в центре – урат, снаружи – скорлупа из фосфата); в геле (в), камнях (г).

Для гелей и студней, у которых сетчатая структура сформирована упорядоченно, возможно жидкокристаллическое состояние.