



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Коллоидные растворы (часть 3)

- 1. Устойчивость коллоидных систем.**
- 2. Коагуляция.**
- 3. Лиофильные системы.**

Лектор: Ирина Петровна Степанова, зав. кафедрой химии, доктор биологических наук, профессор



Устойчивость коллоидных растворов

Различают *кинетическую и*

агрегативную

устойчивость

коллоидных растворов.

Устойчивость коллоидных систем

**Под кинетической
устойчивостью понимают
способность дисперсной фазы
находиться во взвешенном
состоянии.**

**Коллоидные системы
кинетически устойчивы.
Для них характерно
состояние
седиментационного
равновесия.**



Агрегативная устойчивость – это способность системы сохранять определенную степень дисперсности, не объединяясь в более крупные агрегаты.

ДС являются термодинамически неустойчивыми.

К факторам агрегативной устойчивости относятся:

- 1) Наличие электрического заряда на частицах дисперсной фазы - чем выше заряд и чем выше дзета-потенциал, тем выше устойчивость коллоидных систем; коллоидные системы в изоэлектрическом состоянии наименее устойчивы.**

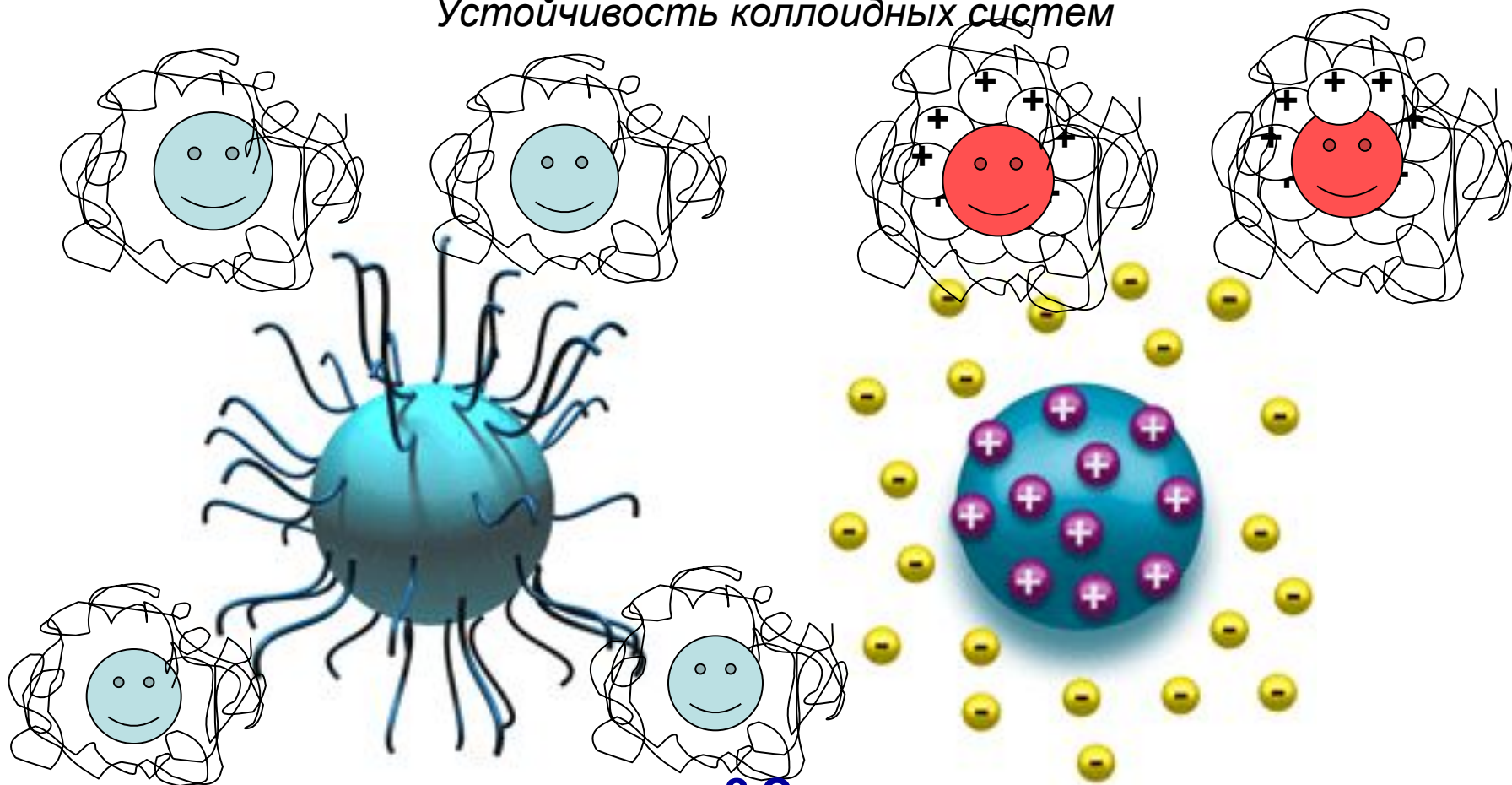
2) Наличие сольватной (гидратной) оболочки на коллоидных частицах.

При этом упругие силы сольватных слоев оказывают **расклинивающее действие на коллоидные частицы и не дают им сближаться, что повышает устойчивость коллоидных систем.**

3) Адсорбционно-структурирующие свойства коллоидных систем.

На хорошо развитой поверхности частиц дисперсной фазы обычно легко адсорбируются молекулы ПАВ и ВМВ, которые, будучи сольватированными, создают адсорбционно-сольватные слои значительной протяженности и плотности. Это препятствует сближению коллоидных частиц и повышает устойчивость.

Устойчивость коллоидных систем



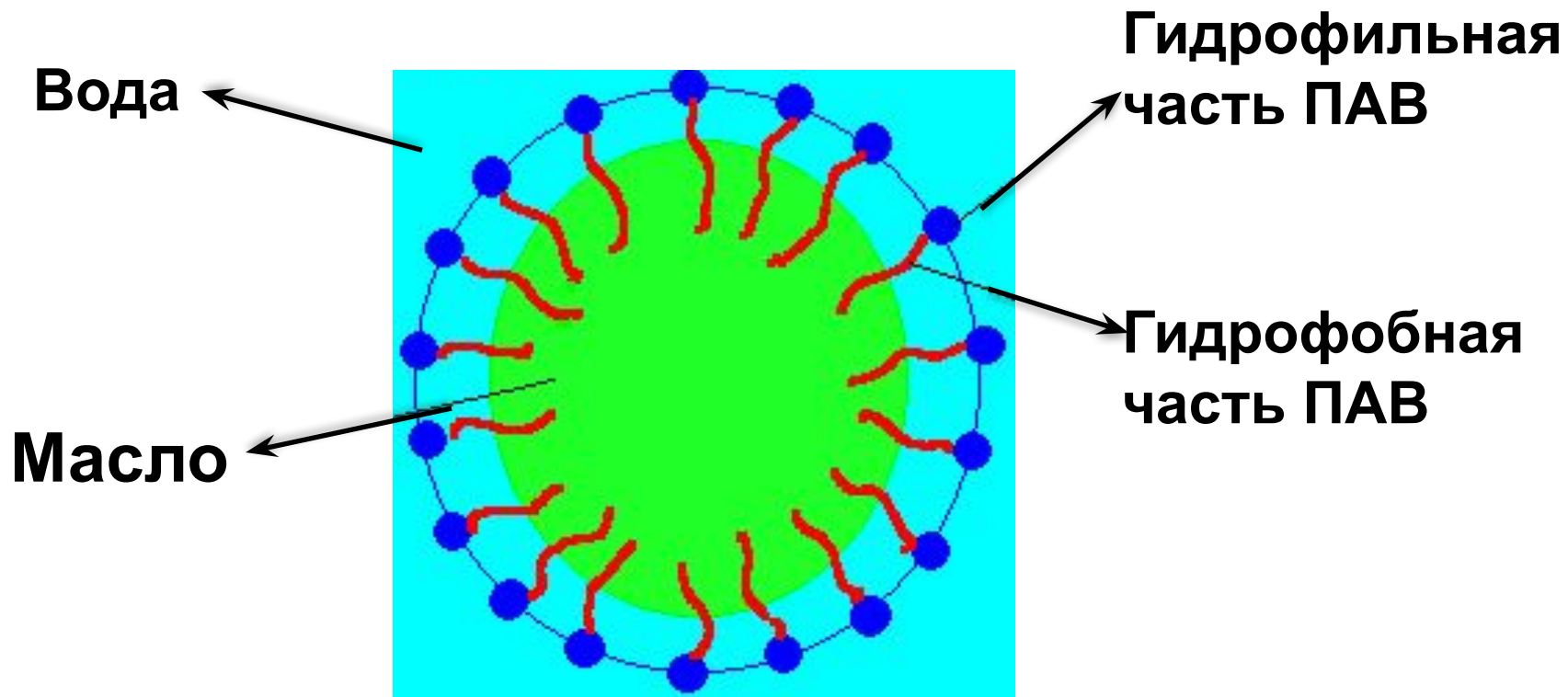
1. Защита зольей ПАВ и ВМВ

2 Электростатическая защита

Способность ПАВ и ВМВ к образованию адсорбционно-сольватных слоев на поверхности коллоидных частиц называется защитным действием (коллоидной защитой).

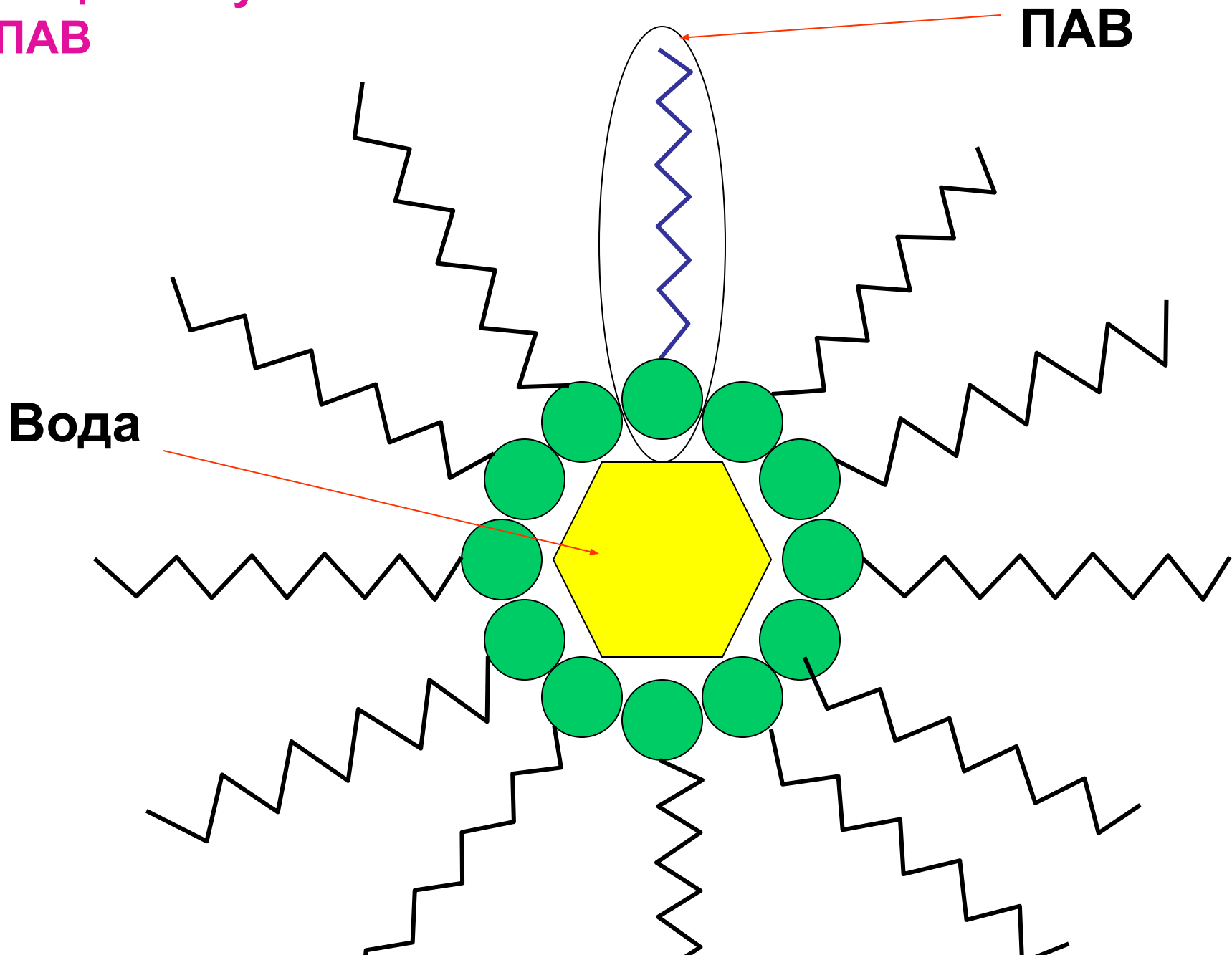


Коллоидная защита

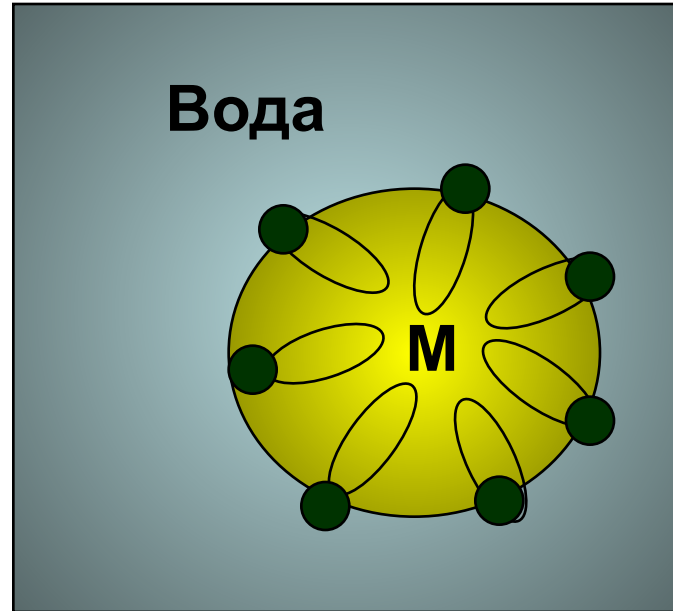
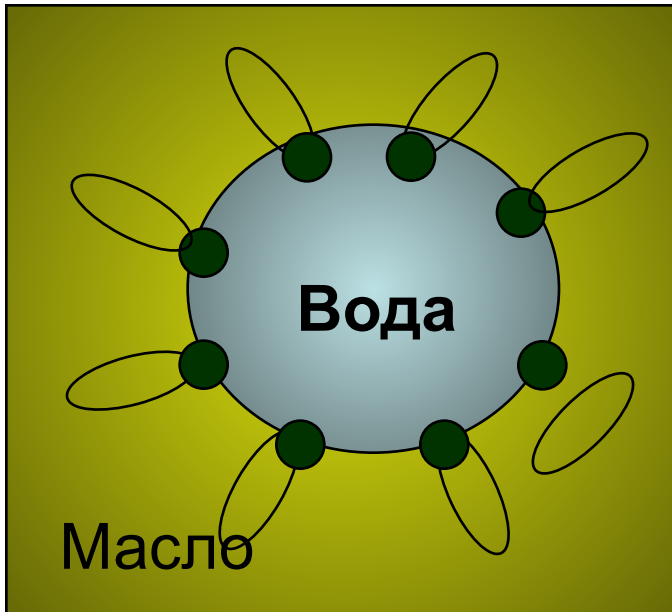


Защита эмульсий М/В ПАВ

Защита эмульсий В/М ПАВ



Стабилизация эмульсий



В/М

М/В

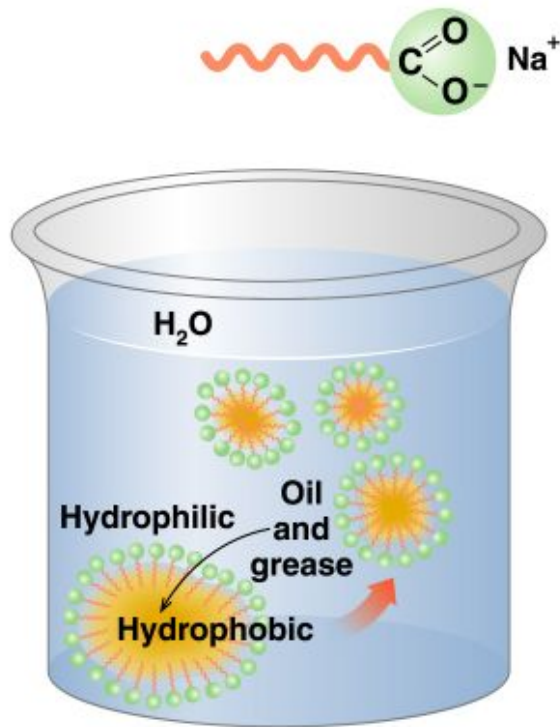


Гидрофильная группа

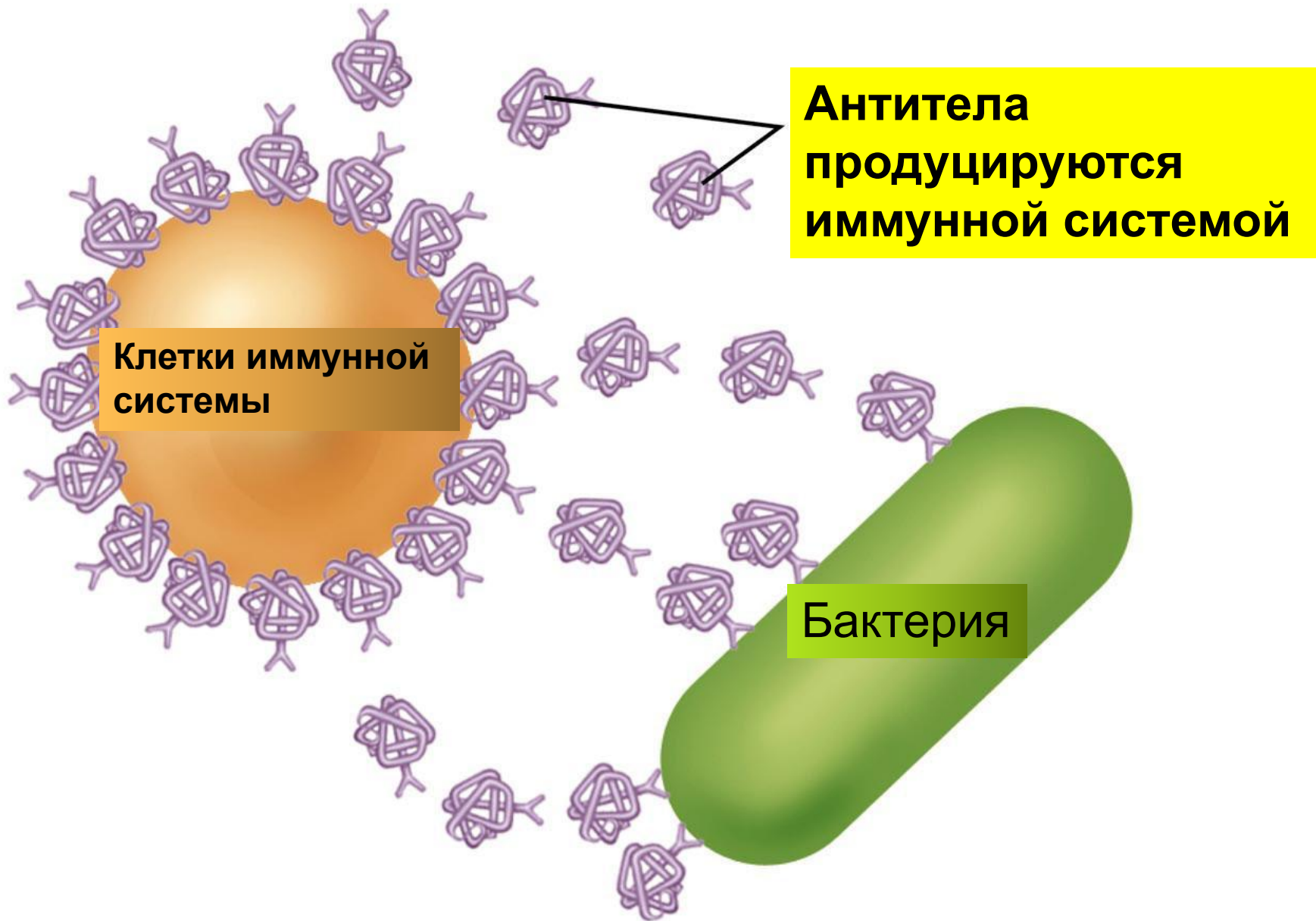


Гидрофобная группа

Коллоидная защита



Большое значение коллоидная защита имеет для животных организмов. Белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и др. соединения адсорбируются на коллоидных частицах и переводят их в устойчивое состояние.



Клетки иммунной системы

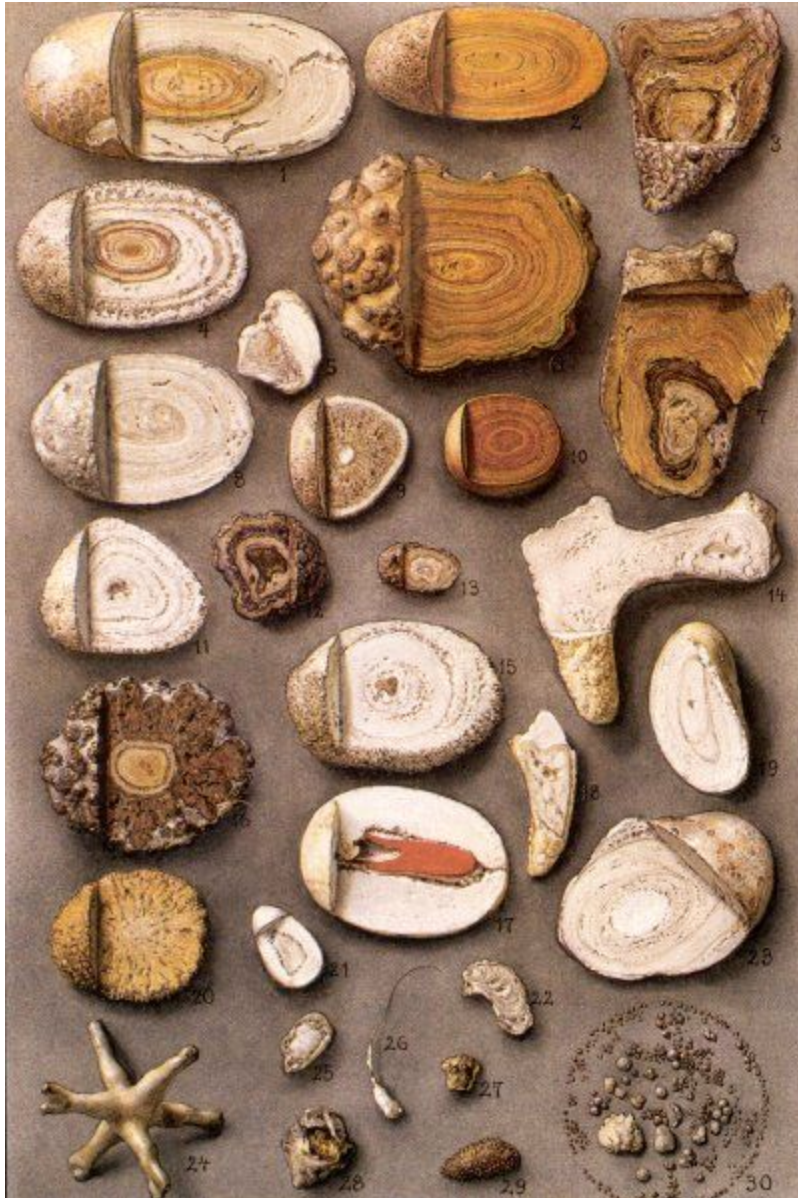
Антитела
продуцируются
иммунной системой

Бактерия

Коллоидная защита

При патологии и старении организма защитные свойства белков и других соединений снижаются.

Следствием этого может явиться патологическое минералообразование в организме.



Почечные камни

Коллоидная защита



Желчные камни

Коллоидная защита

Явление коллоидной защиты используют в фармации при изготовлении лекарственных препаратов, например зелей серебра и серы, защищенных белками.



Коллоидная защита

Препараты колларгола и протаргола представляют собой концентрированные золи металлического серебра, защищенные от коагуляции добавкой декстринов и белковых веществ.



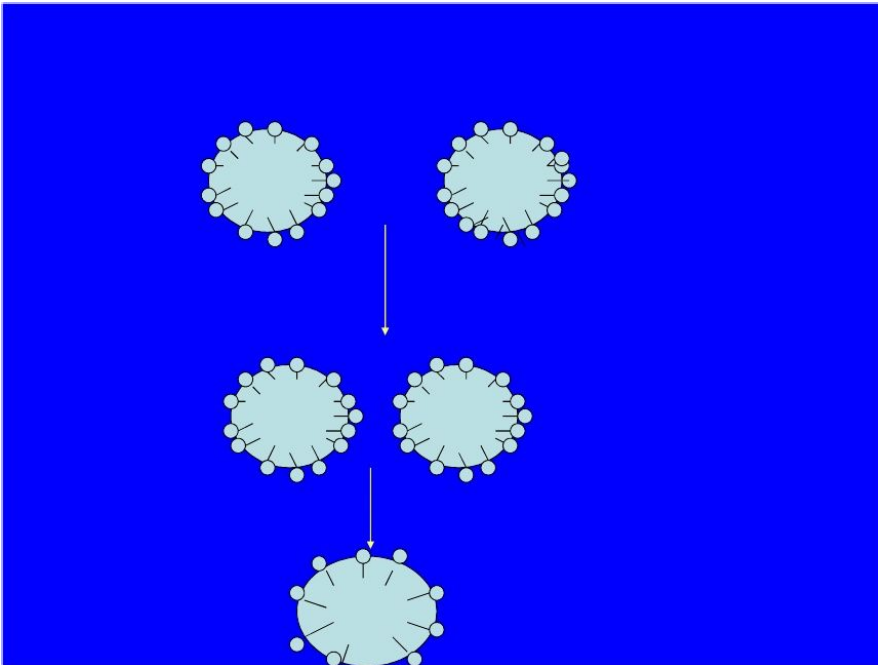
Коагуляция

Снижение устойчивости коллоидных систем приводит к их коагуляции (от лат. *coagulum* – сгусток) – укрупнению коллоидных частиц. В системах с жидкой ДФ процесс слияния частиц называется коалесценцией.



Коагуляция

Коагуляция является самопроизвольным процессом, так как она приводит к уменьшению межфазной поверхности и, следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии.



Коагуляция

Различают две стадии коагуляции.

Первая стадия – скрытая коагуляция. На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

Вторая стадия – явная коагуляция. На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется осадок.

Коагуляция

Коагуляция происходит под влиянием различных факторов:

- температуры,
- встряхивании,
- перемешивании,
- облучении,
- добавлении электролитов.

Правила электролитной коагуляции:

1. Коагулирующим действием обладает ион электролита, имеющий заряд, противоположный заряду гранулы.

Какой ион (натрия, кальция, хлорид ион) оказывает коагулирующее действие иодида серебра в серебра?

**алюминия,
большее
на иодиду
нитрате**



Ответ: хлорид-ион.

2. Чем выше степень окисления иона, тем выше его коагулирующая способность (правило Шульце-Гарди):



$$\gamma^* : \gamma^{**} : \gamma^{***} = 1 : \frac{1}{20} : \frac{1}{500}$$



Коагуляция

Какой ион (хлорид-ион, сульфат-ион, фосфат-ион) оказывает большее коагулирующее действие на мицеллу иодида серебра в нитрате серебра?

Ответ: фосфат-анион.

3. При одинаковой степени окисления ионов коагулирующая способность возрастает с уменьшением степени гидратированности ионов:



Коагуляция

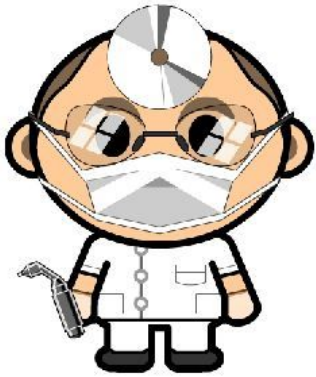


Какой ион (хлорид-, бромид-, роданид-ион) оказывает коагулирующее действие на серебра в нитрате серебра?

иодид-,
большее
мицеллу иодида

Ответ: роданид-анион.

Коагуляция



Каждый
определенным
коагуляции.

ион

обладает
порогом

Порог коагуляции - это минимальная концентрация электролита, которую необходимо добавить к 1 литру коллоидного раствора, чтобы вызвать его коагуляцию [$\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$].

Коагуляция

Расчет порога коагуляции проводят по формуле:

$$C_{к} = \frac{C(x) \cdot V_1}{V_0 + V_1}$$

где V_0 - объем золя, V_1 - минимальный объем раствора электролита, вызвавший коагуляцию золя.

Коалесценция

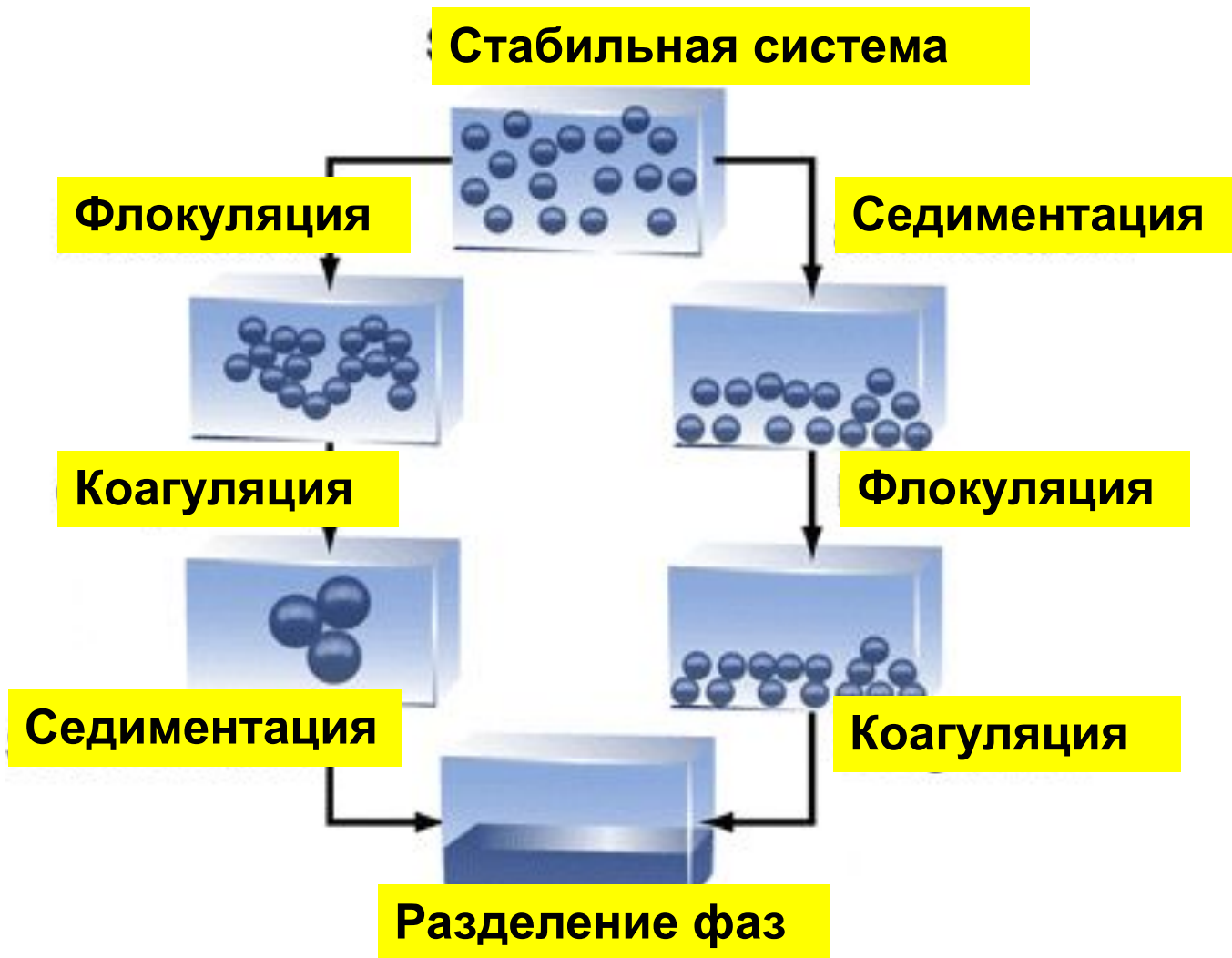
Коалесценция (от лат. *coalesce* — срастаюсь, соединяюсь) - слияние частиц (например, капель или пузырей) внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности тела.

Это самопроизвольный процесс (сопровождается уменьшением свободной энергии системы).

В жидкой дисперсионной среде коалесценции часто предшествует коагуляция.



Устойчивость коллоидных систем



Устойчивость коллоидных систем



Коалесценция



Эмульсия



Флокуляция



Седиментация



Расслоение

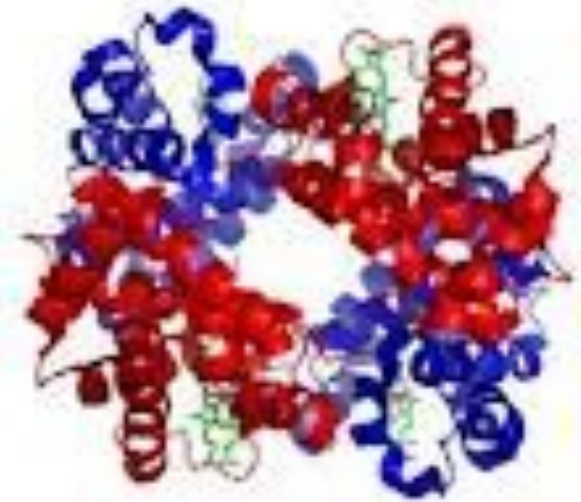
Молекулярные коллоиды **(обратимые и лиофильные)**

Их образуют природные и синтетические ВМВ.

Очень разбавленные растворы гомогенны (истинные и подчиняются законам разбавленных растворов).

Молекулярные коллоиды

При достижении критической концентрации мицеллообразования ($C_{ккм}$ белка = 10^{-10} моль/л) в зависимости от природы растворителя и белка отдельные макромолекулы способны сворачиваться в глобулы с размерами коллоидных частиц.



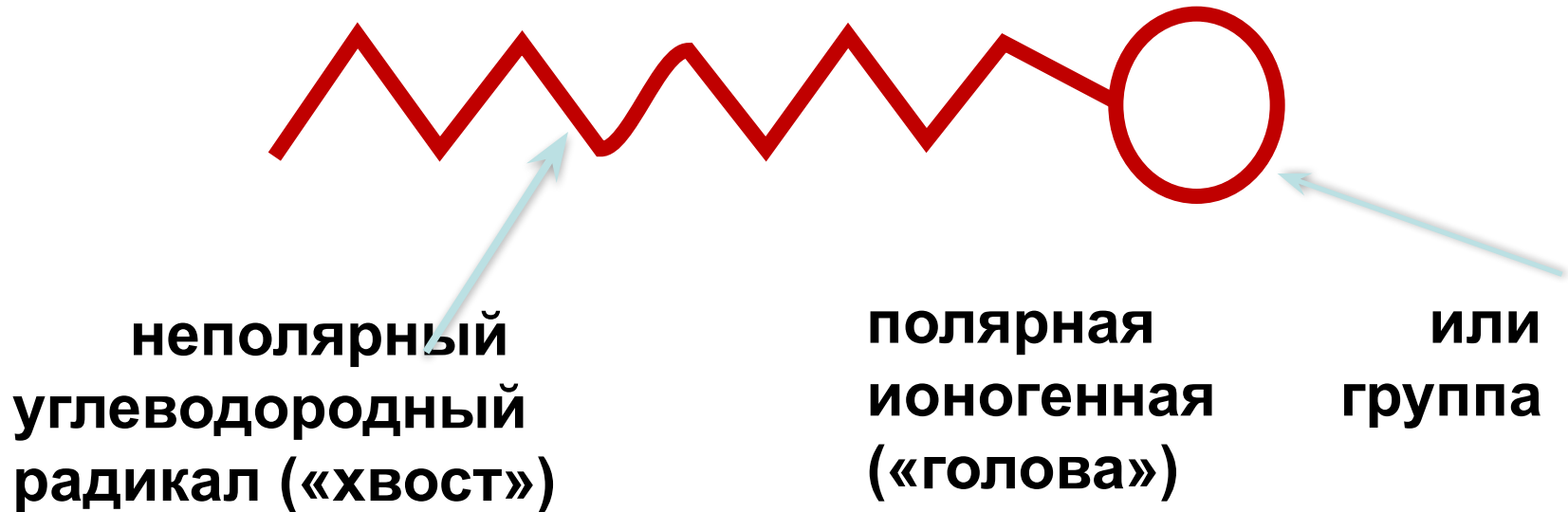
Молекулярные коллоиды

Другой особенностью растворов молекулярных коллоидов является обратимость, то есть способность мицелл самопроизвольно переходить в раствор при добавлении новой порции растворителя.

Мицеллярные (ассоциативные) коллоиды

Их образуют ПАВ.

ПАВ – вещества с амфифильной природой (содержат как **неполярные**, так и **полярные** фрагменты).



Мицеллы ПАВ

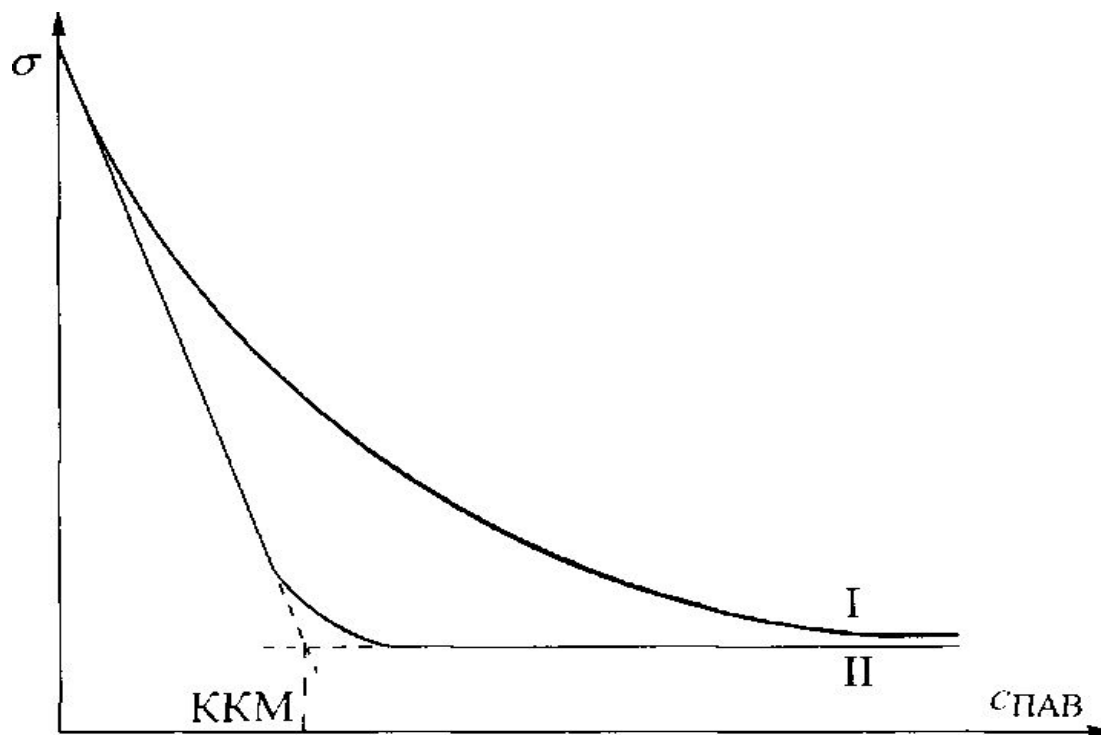
При небольшой концентрации ПАВ образуют истинные молекулярные растворы.

С увеличением концентрации отдельные молекулы начинают ассоциировать друг с другом с образованием агрегатов или мицелл коллоидных размеров.

Мицеллы ПАВ образуются самопроизвольно при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Величина ККМ зависит от природы ПАВ. Для ионогенных ПАВ $C_{ккм} = 10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л, для неионогенных ПАВ $C_{ккм} = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л.

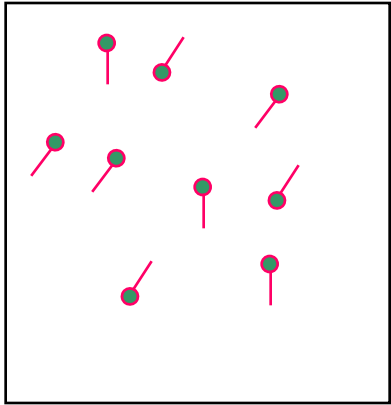
Мицеллообразование в растворах ПАВ. ККМ



Изотермы поверхностного натяжения:
I — истинно растворимого ПАВ; II — коллоидного ПАВ. Точка излома на изотерме II соответствует переходу истинного раствора в золь.

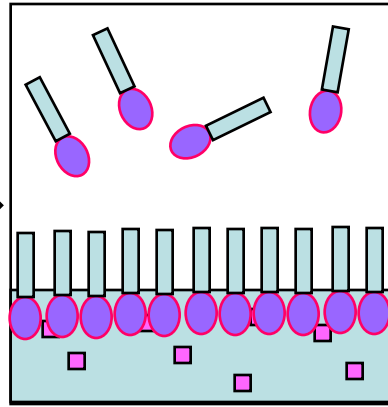
Мицеллы ПАВ

СПАВ \ll ККМ



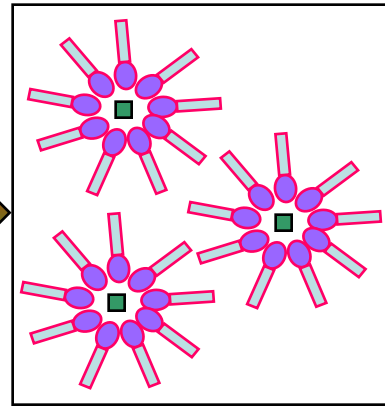
Истинный
раствор

СПАВ = ККМ

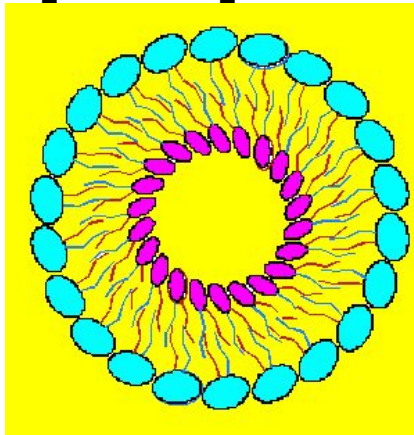


Слой фосфолипидов

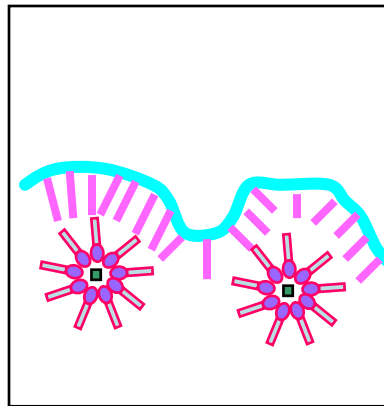
С ПАВ $>$ ККМ



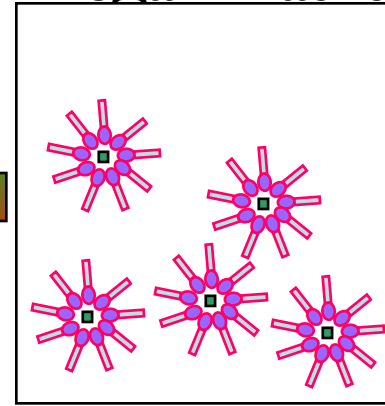
Эмульсия
вода в масле



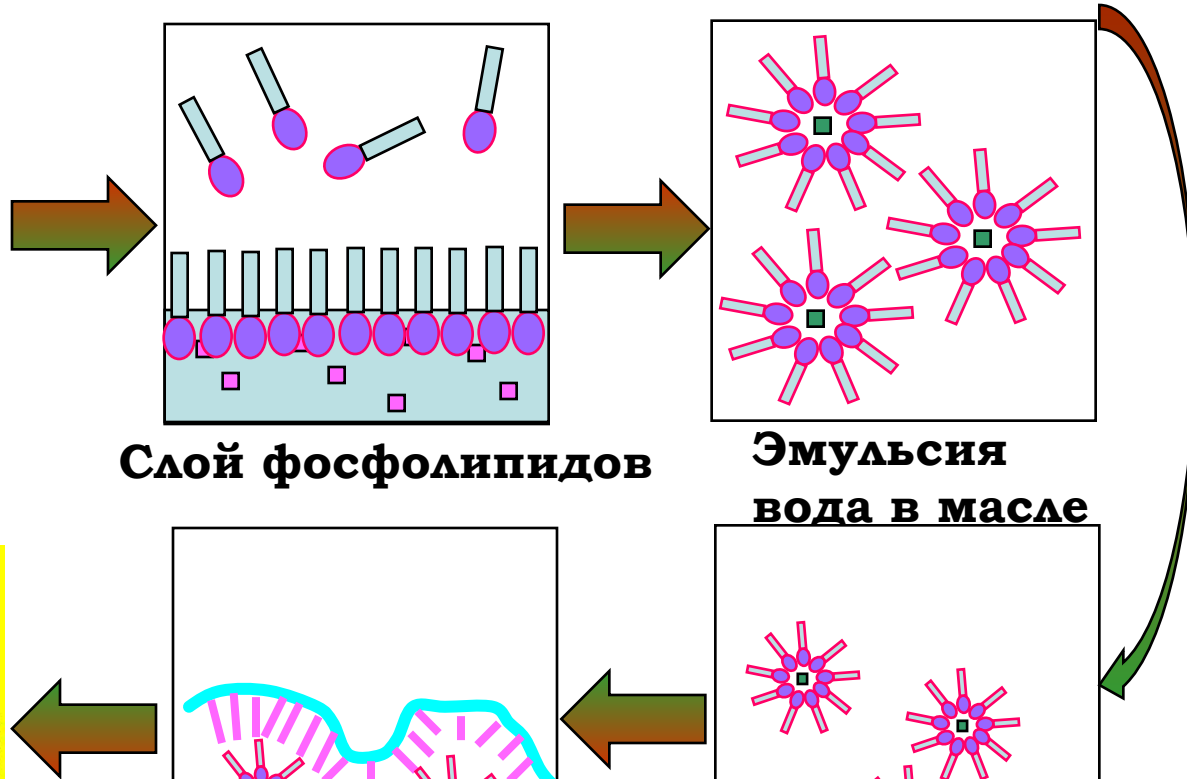
Липосома



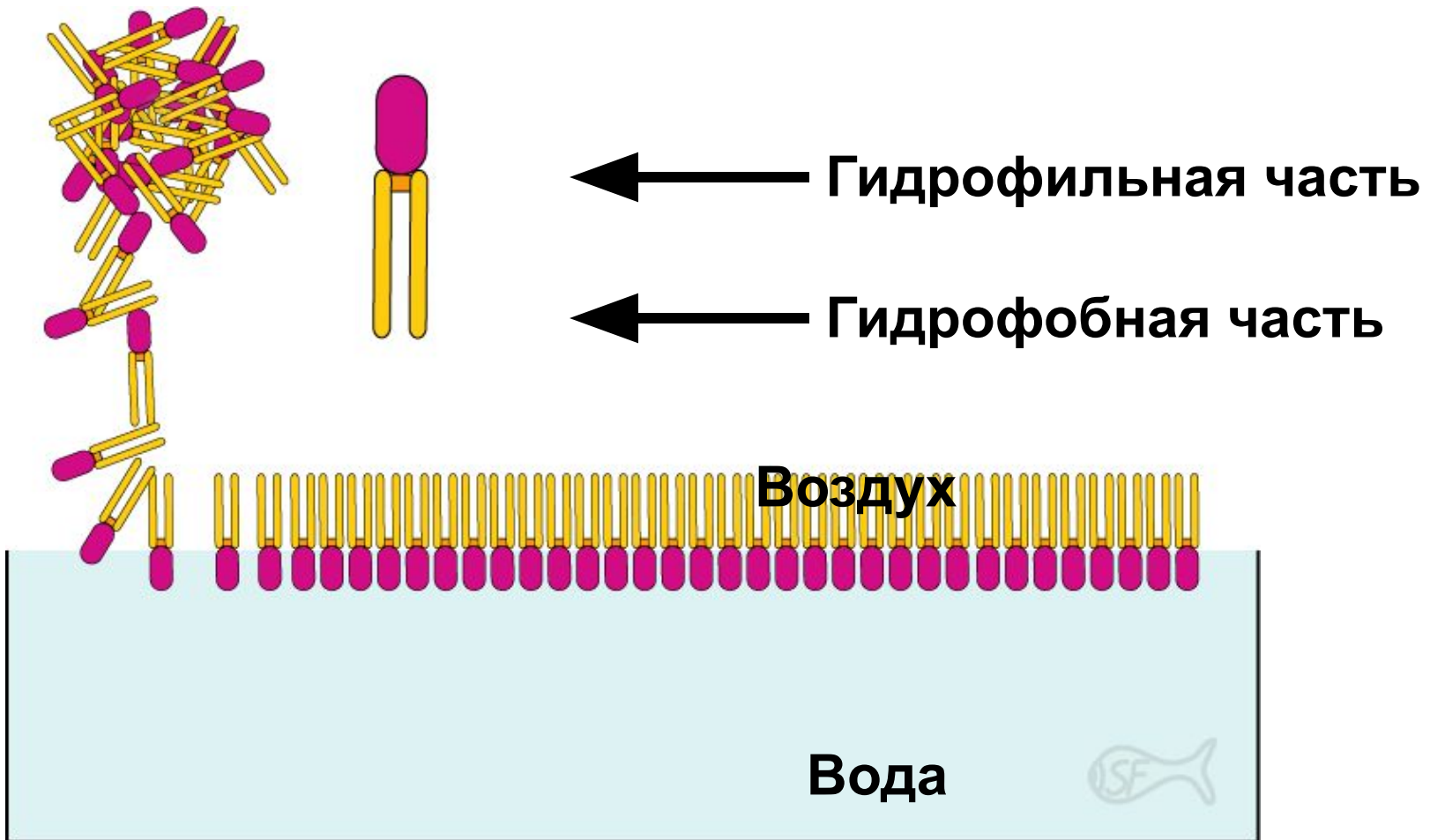
Мицеллы ПАВ



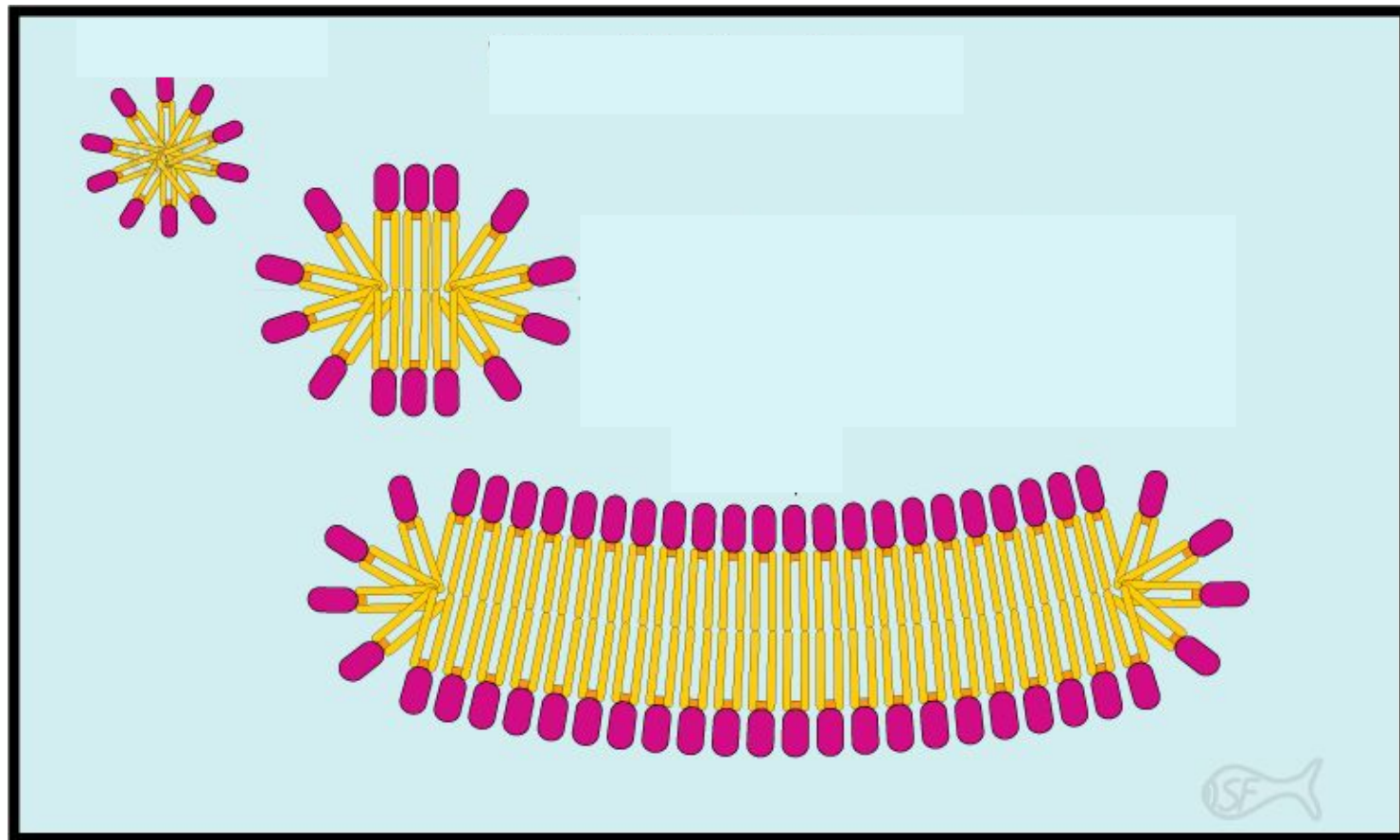
Мицеллы ПАВ



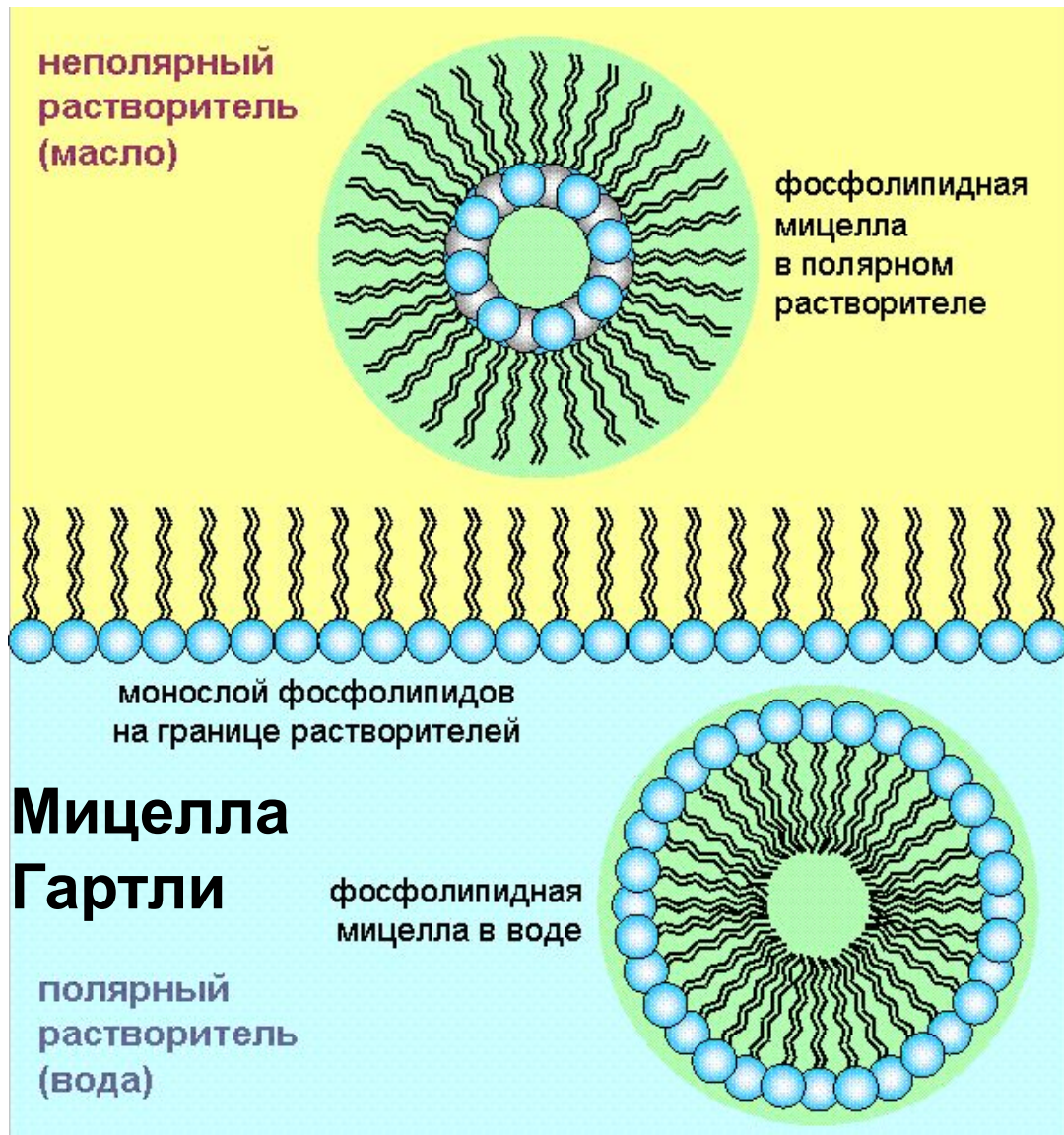
Мицеллы ПАВ



Мицеллы ПАВ

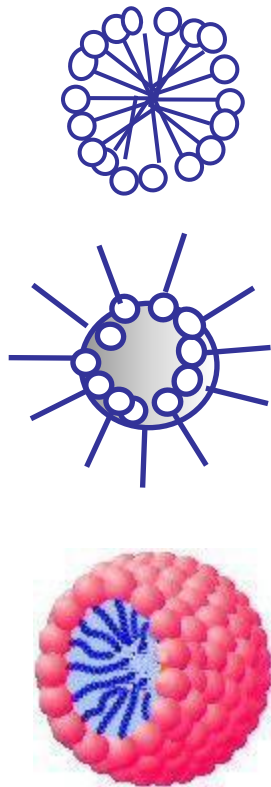


Самоорганизация фосфолипидов



Строение мицелл ПАВ в зависимости от концентрации

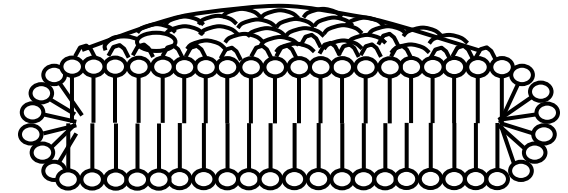
а) сферические



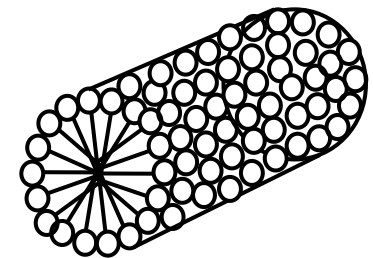
б) пластинчатые



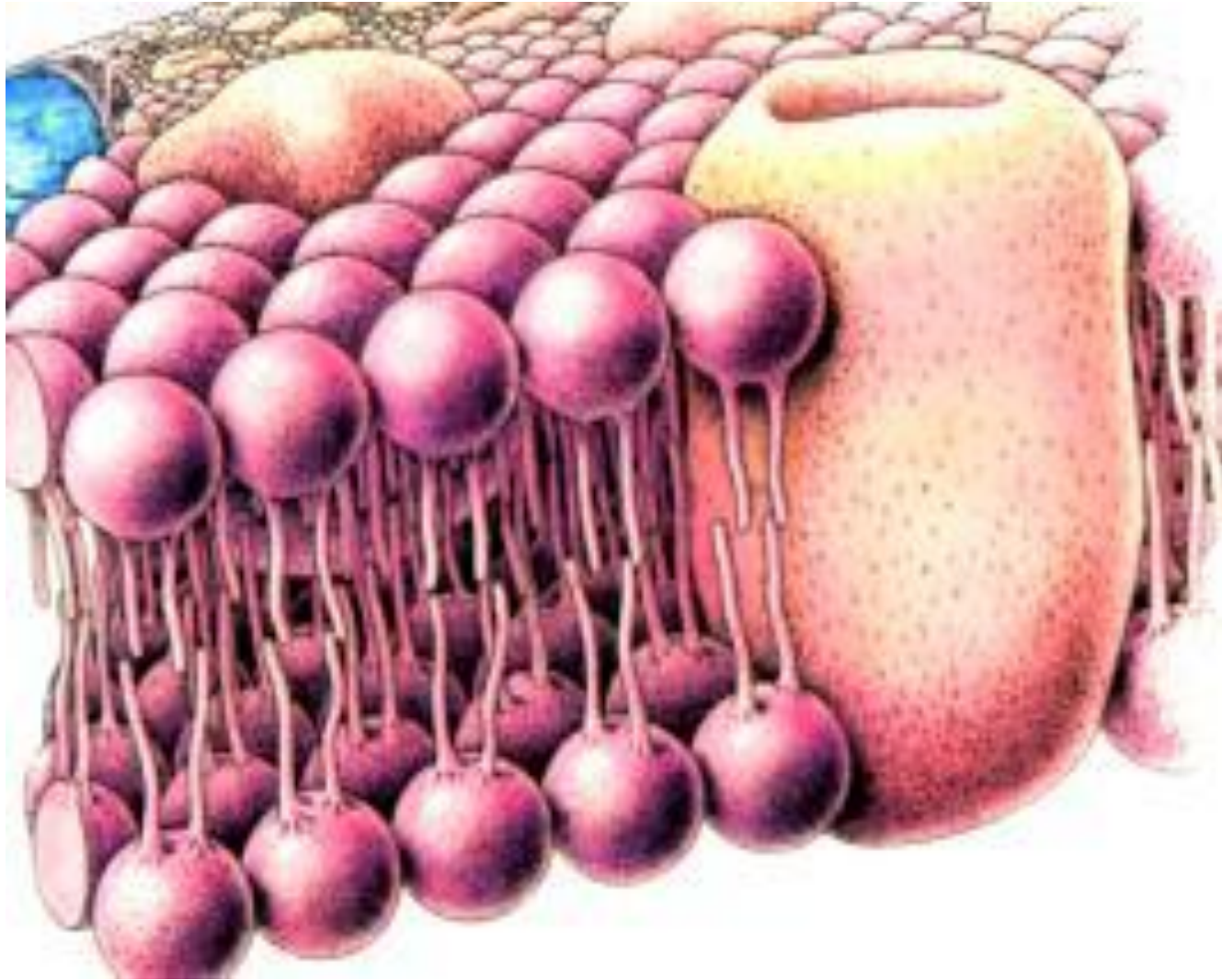
в) дискообразные



г) цилиндрические



Клеточные мембраны



Значение ККМ зависит от различных факторов:

- **природы коллоидного ПАВ:** установлено, что с ростом длины углеводородного радикала молекулы коллоидного ПАВ значение ККМ уменьшается.
- **присутствия электролитов:** электролиты для неионогенного коллоидного ПАВ не оказывает существенного влияния на ККМ, для ионогенного ПАВ приводят к уменьшению ККМ.
- **температуры:** понижение температуры также способствует уменьшению ККМ.

Солюбилизация

Солюбилизацией (или коллоидным растворением) называется явление проникновения молекул низкомолекулярных веществ в мицеллы ПАВ.

Вещество, растворяющееся в мицеллах, называется солюбилизатором.



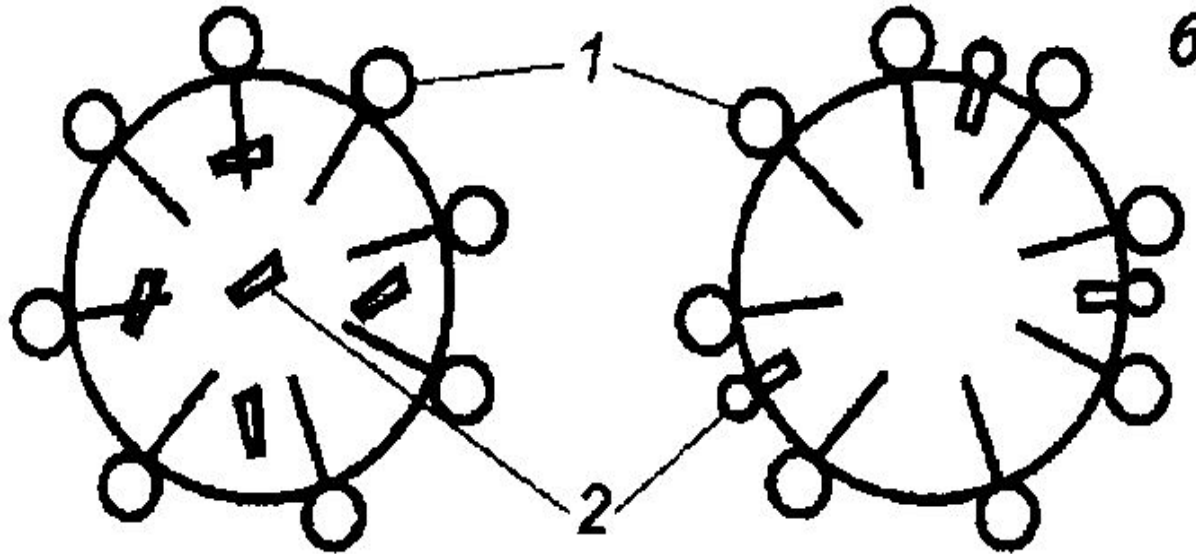
Солюбилизация

Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы зависит от их природы.

Неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются внутри углеводородных ядер мицелл.

Полярные органические вещества (спирты, амины, кислоты, жиры) встраиваются между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а углеводородные радикалы — ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ.

Солюбилизация



Механизм солюбилизации:

1 - ПАВ; 2 - солюбилизат.

Солюбилизация

Процесс солюбилизации является самопроизвольным и обратимым.

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и, соответственно, к увеличению их размеров.

Процесс протекает медленно.

Перемешивание и повышение температуры ускоряет наступление равновесия.

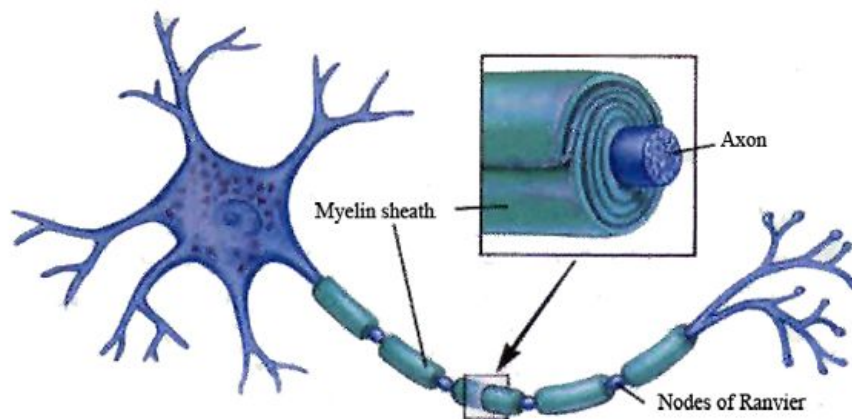
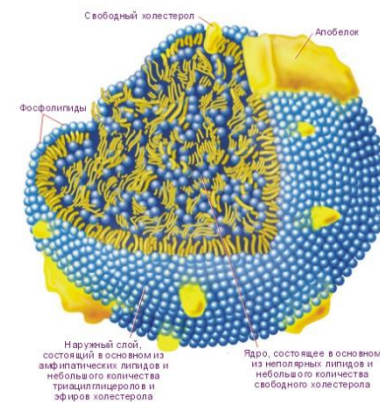
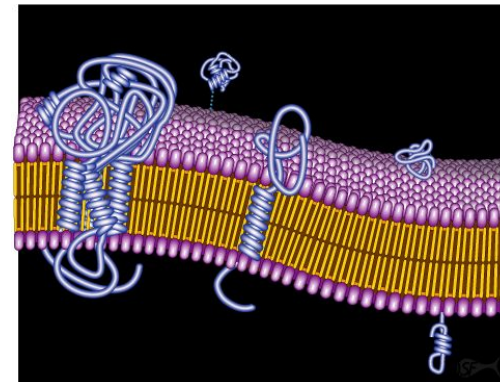
Солюбилизация

Количественной характеристикой солюбилизации является *относительная солюбилизация* – отношение числа молей солюбилизированного вещества к числу молей ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии.



Значение солюбилизации в физиологии, медицине и фармации

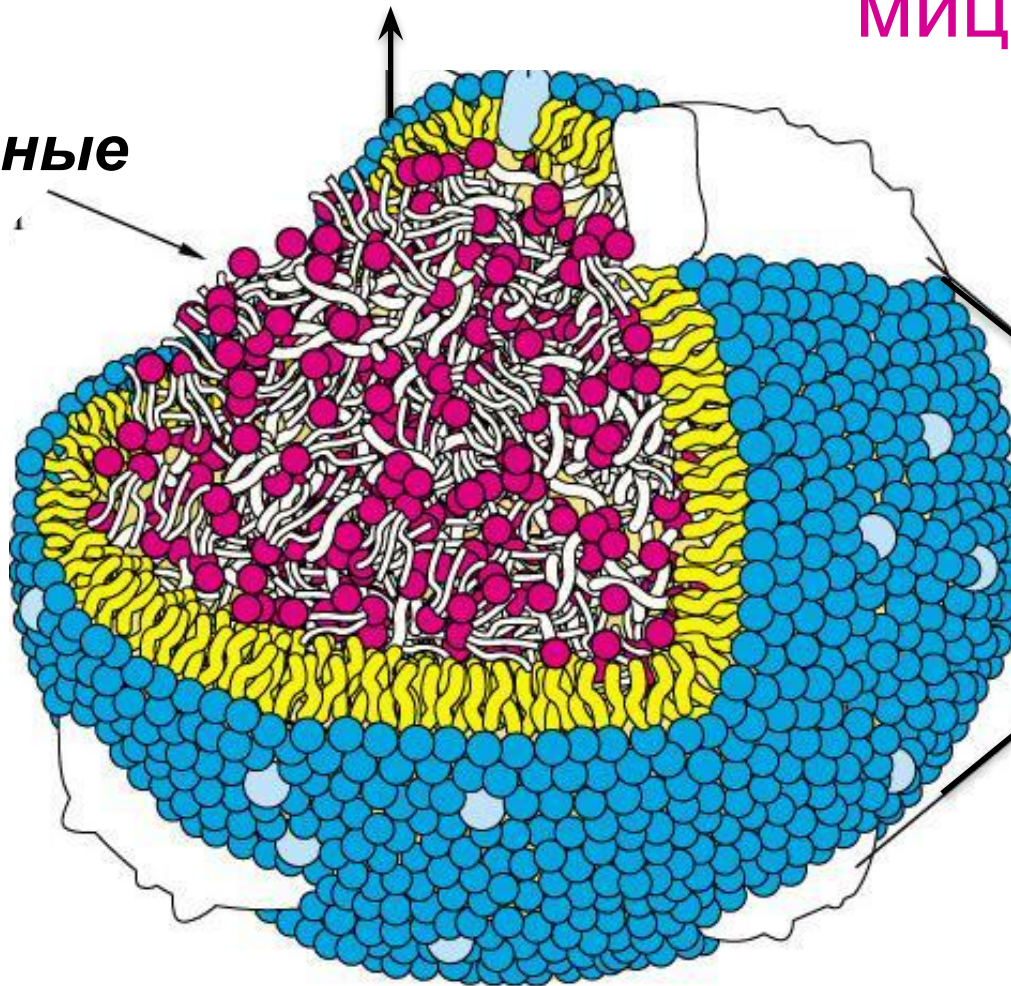
Известны мицеллярные липопротеины (свободные, или растворимые в воде - липопротеины плазмы крови), и нерастворимые, т. н. структурные - липопротеины мембран клетки, миелиновой оболочки нервных волокон).



Липопротеиновая мицелла

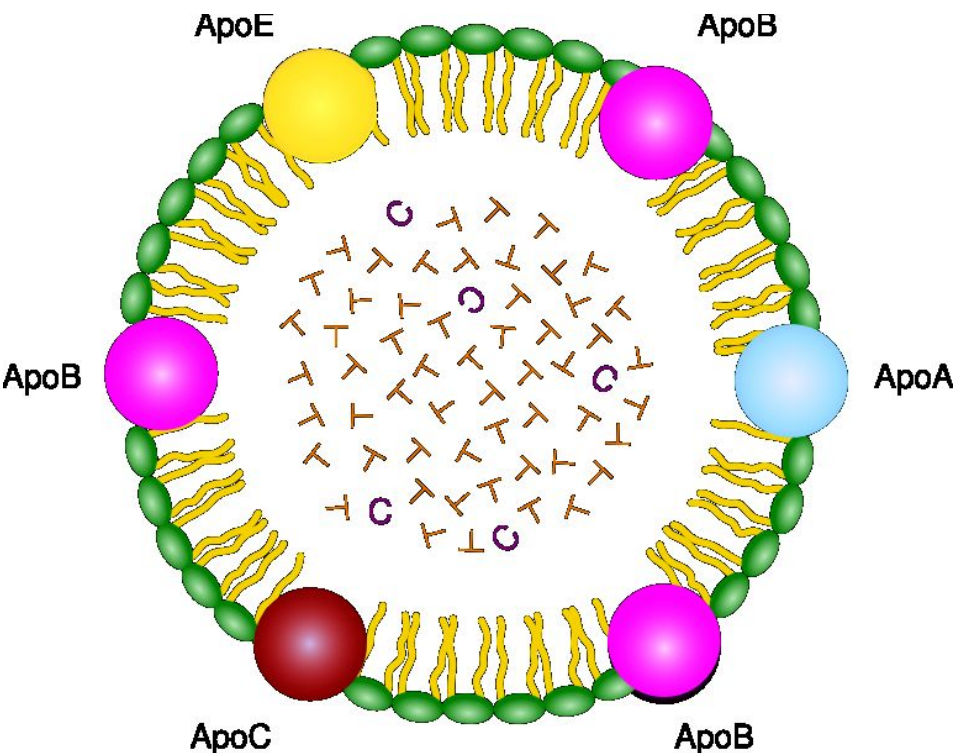
Фосфолипиды

Неполярные
липиды



Аполипо-
протеины

Значение солюбилизации в физиологии, медицине и фармации

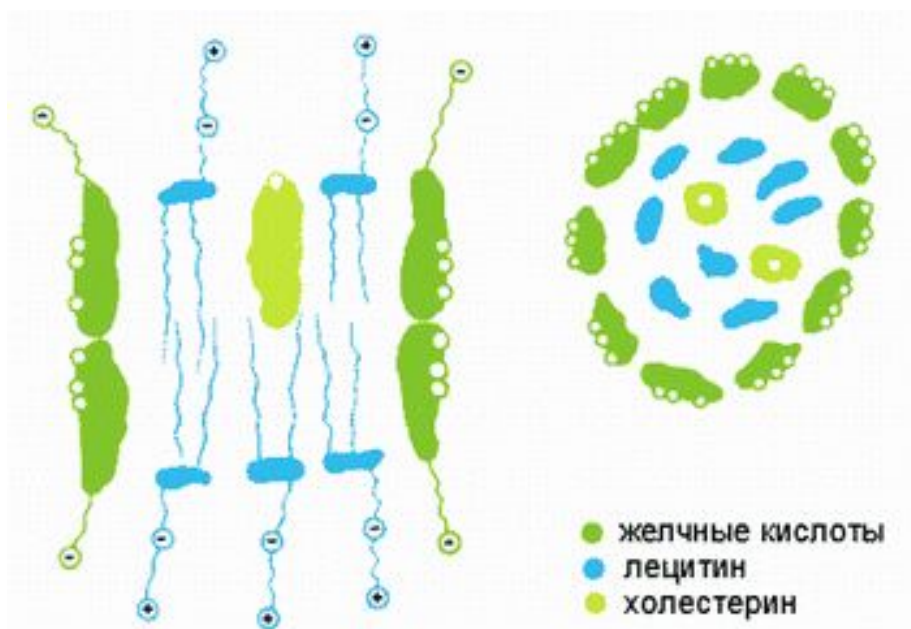


**Лipoproteиновая
мицелла**

В качестве мицеллообразующих ПАВ выступают белки крови и амфифильные липиды (аполипопротеины). Они располагаются на поверхности мицелл. Внутри же солюбилизируются гидрофобные липиды (нейтральный жир, стероиды).

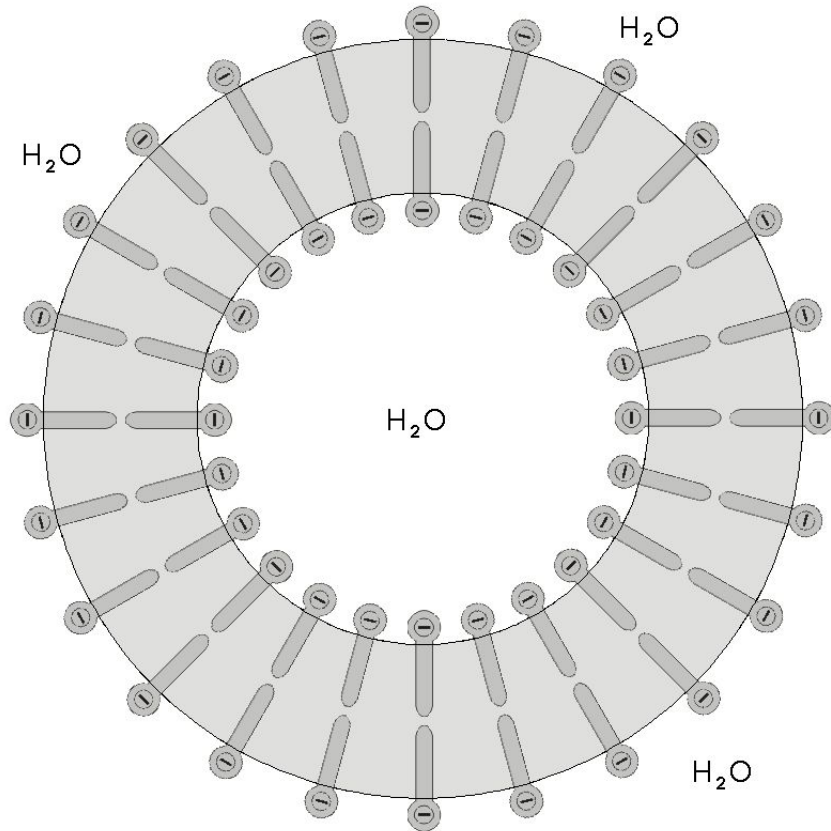
Переваривание жиров:

Жирные кислоты и моноацилглицеролы образуют с компонентами желчи мицеллы, которые солюбилизируют холестерол и жирорастворимые витамины (А, D, Е, К).



Сложные мицеллы

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

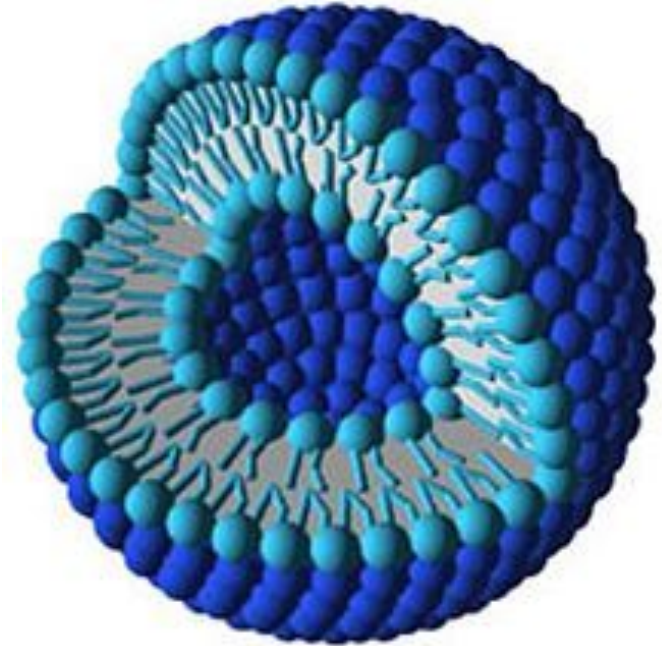


Липосома

В биологии, медицине и фармации применяют сферические мицеллы - ЛИПОСОМЫ.

Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

Липосомы рассматривают как модель биологических мембран. С их помощью можно изучать проницаемость мембран и влияние на нее разного рода факторов для различных соединений.



Значение солюбилизации в медицине, фармации и физиологии

Известны препараты иода, распределенного в **ПАВ** (иодофоры).

Введение **ПАВ** позволяет получать препараты стероидов для парентерального и наружного использования. С этой целью используют неионные **ПАВ**.

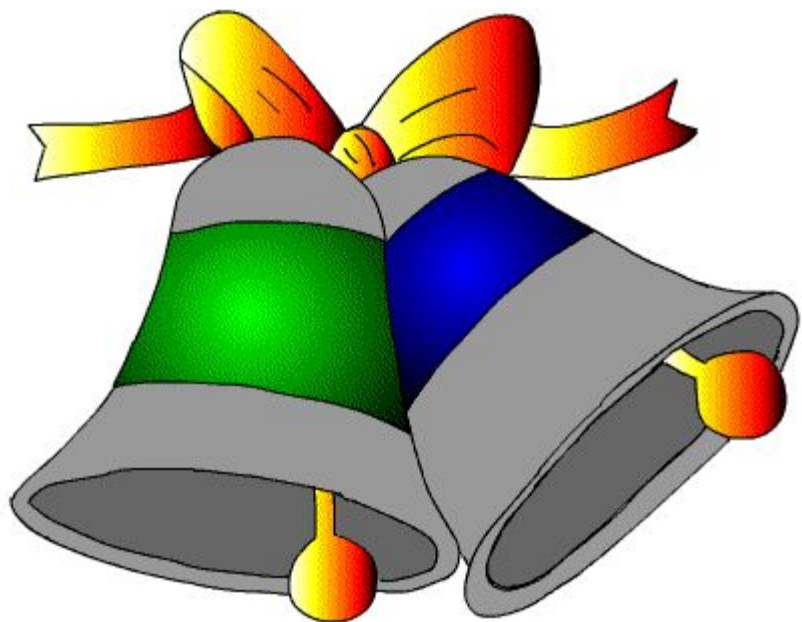
Широко известна солюбилизация витаминов и особенно масел. В частности, витамины **A** и **E** были солюбилизированы эфирами сахарозы.

Примером «адресного» лекарства является препарат «Веторон», содержащий каротин, солюбилизированный в липидных мицеллах.



Вопросы для самоконтроля

- 1. Сформулируйте правила коагуляции зольей электролитами.**
- 2. Какие процессы происходят в растворах коллоидных ПАВ по мере увеличения концентрации?**
- 3. Что называется коллоидной защитой?**
- 4. Какое явление называется сольюбилизацией?**



Спасибо

за

Ваше внимание!