

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

№ 1

1969

УДК 668.317:541.6

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖЕЛАТИНЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов,
В. А. Каргин

При изучении физико-химических свойств белков большое место занимают вопросы, связанные с температурными воздействиями на белковые соединения. Особый научный и практический интерес при этом представляет явление самопроизвольного сверхсокращения (сваривания) белков, трактование которого рассматривалось в работе [1]. Имеющиеся литературные данные [2, 3] о температурных переходах в желатиновых пленках не дают четкого представления о природе структурных превращений, вызывающих эти переходы. Кроме того, данные о возможности сверхсокращения желатины в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению в широком интервале температур поведения желатины в твердом состоянии и выяснению характера происходящих при этом структурных превращений.

Методика исследования

С целью изучения температурного поведения желатины использован метод линейной дилатометрии, поскольку любые конформационные превращения в полимерах, вызванные температурными воздействиями, сопровождаются изменением их линейных размеров.

В последнее время метод линейной дилатометрии нашел широкое применение для изучения температурных переходов в полимерах [4–6].

Нами был использован универсальный прибор УПП, описанный в работе [7]. Конструкция прибора УПП предусматривает свободное расширение (или сжатие) полимерных материалов без воздействия каких-либо внешних механических усилий, что дает возможность определять с необходимой точностью тепловое расширение (сжатие) полимеров в любом физическом или фазовом состоянии. Изменения линейных размеров измеряли непосредственно со свободного конца пленки с помощью окулярмикрометра при увеличении $15 \times 3,5$ с точностью до 0,006–0,008 %. Охлаждение и нагревание образцов осуществляли со скоростью $2^{\circ}/\text{мин.}$, показания изменения линейных размеров снимали через каждые 2° .

Для дилатометрических испытаний использовали образцы длиной 25–30 мм, шириной 7 мм и толщиной около 0,035 мм. С целью исключения окислительной деструкции желатины при нагревании испытания проводили в атмосфере азота. Перед испытанием образцы желатиновых пленок выдерживали при относительной влажности 65 % до установления в них постоянного значения влагосодержания. В данной работе использовали желатину марки «фото». О методике получения пленок в каждом отдельном случае будет сказано особо, так как в зависимости от поставленной цели формование желатиновых пленок проводили в различных условиях. Термомеханические испытания желатиновых пленок проводили при постоянном растягивающем напряжении на приборе УПП. Структуру желатины, подвергнутой термическим воздействиям, изучали методом рентгеноструктурного анализа на установке УРС-50 с использованием Си- α -излучения и никелевого фильтра.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Влияние теплового воздействия на структурные превращения в желатине. Температурное поведение желатины, как типичного гидрофильного полимера, может быть связано, по крайней мере, с двумя особенностями ее состояния: с влагосодержанием образцов и с их предысторией, в частности с условиями пленкообразования, а следовательно, и с характером исходной структуры полимера. Мы попытались в данной работе выяснить влияние каждого из указанных факторов в отдельности на температурные переходы в желатиновых пленках и характер структурных изменений, вызывающих эти переходы.

При охлаждении от комнатной температуры до температуры -100° воздушно-сухой желатиновой пленки, полученной из 5%-ного водного раствора в комнатных условиях (через студнеобразование), наблюдается процесс сжатия желатины с проявлением на кривой множества температурных изломов, характеризующих неравновесное состояние структуры (рис. 1, а). При этом особенно значительное сокращение желатины наблюдается на участке от комнатной температуры до $3-4^{\circ}$. Это связано, по-видимому, с тем, что присутствующая в желатине в достаточном количестве вода при охлаждении, как известно, уменьшается в объеме, обладая при 4° максимальной плотностью и способствуя, тем самым, благодаря силам контракции, сжатию желатины. Высушивание желатины при относительной влажности 0% (над фосфорным ангидридом) в течение 3 месяцев приводит к удалению около 12% воды, исчезновению некоторых изломов на кривой, уменьшению гистерезисной петли и снижению величины сокращения желатины в этой температурной области (рис. 1, б).

На дилатометрической кривой желатиновой пленки, предварительно отожженной в приборе УПП до 150° (удаляется $\sim 14\%$ воды), наблюдается дальнейшее снижение количества нарушений линейности хода кривой (рис. 1, в). Сокращение желатины, вызываемое охлаждением от 0 до -100° , практически полностью обратимо для всех случаев (рис. 1, а — в), однако сокращение при охлаждении от комнатной температуры до 0° для неотожженных образцов желатины (а, б) является необратимым.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что поведение желатины при охлаждении в направлении отрицательных температур зависит не столько от физических характеристик самой желатины, сколько от присутствия в ней воды. И только предварительное полное ее удаление позволяет правильно оценить собственное поведение желатины на этом температурном участке.

При дальнейшем нагревании воздушно-сухой желатиновой пленки (рис. 1, г, кривая 2) при $10-15^{\circ}$ начинается довольно значительное ее сокращение, а в области $210-225^{\circ}$ происходит самопроизвольное сверхсокращение образца, величина которого достигает $\sim 30\%$. Это сверхсокращение желатины заканчивается термическим разложением белка, о чем свидетельствует пожелтение образца. В период сверхсокращения желатина обладает высокомолекулярными свойствами, но при охлаждении становится более хрупкой, чем исходная. Толщина пленок, извлеченных из прибора после сверхсокращения, становится увеличенной по сравнению с исходной в 2—3 раза.

Рентгеноструктурный анализ пленок после сверхсокращения, также как и для коллагена [8], показал исчезновение имевших место ранее интерференций, соответствующих межплоскостным расстояниям в $2,85 \text{ \AA}$ и $14,3 \text{ \AA}$, что свидетельствует о полной деспирализации молекул желатины [1]. Как известно, желатина в растворе в зависимости от изменения температуры может находиться в различных конформационных состояниях. При охлаждении растворов наблюдается тенденция к образованию трехспиральных коллагеноподобных блоков, а с повышением температуры молекулы желатины переходят в конформацию статистического клубка

[9—11]. Дилатометрические испытания желатиновых пленок, полученных из 5%-ных водных растворов на подложке из органического стекла, показали прямую зависимость величины сверхсокращения от исходной конформации макромолекул желатины (рис. 1, г). Пленки, полученные при 6° (через стадию застуденения),

дали наибольшую величину сверхсокращения, а в пленках, полученных, при 60° (через стадию раствора), сверхсокращение практически отсутствовало. Следует отметить, что раз-

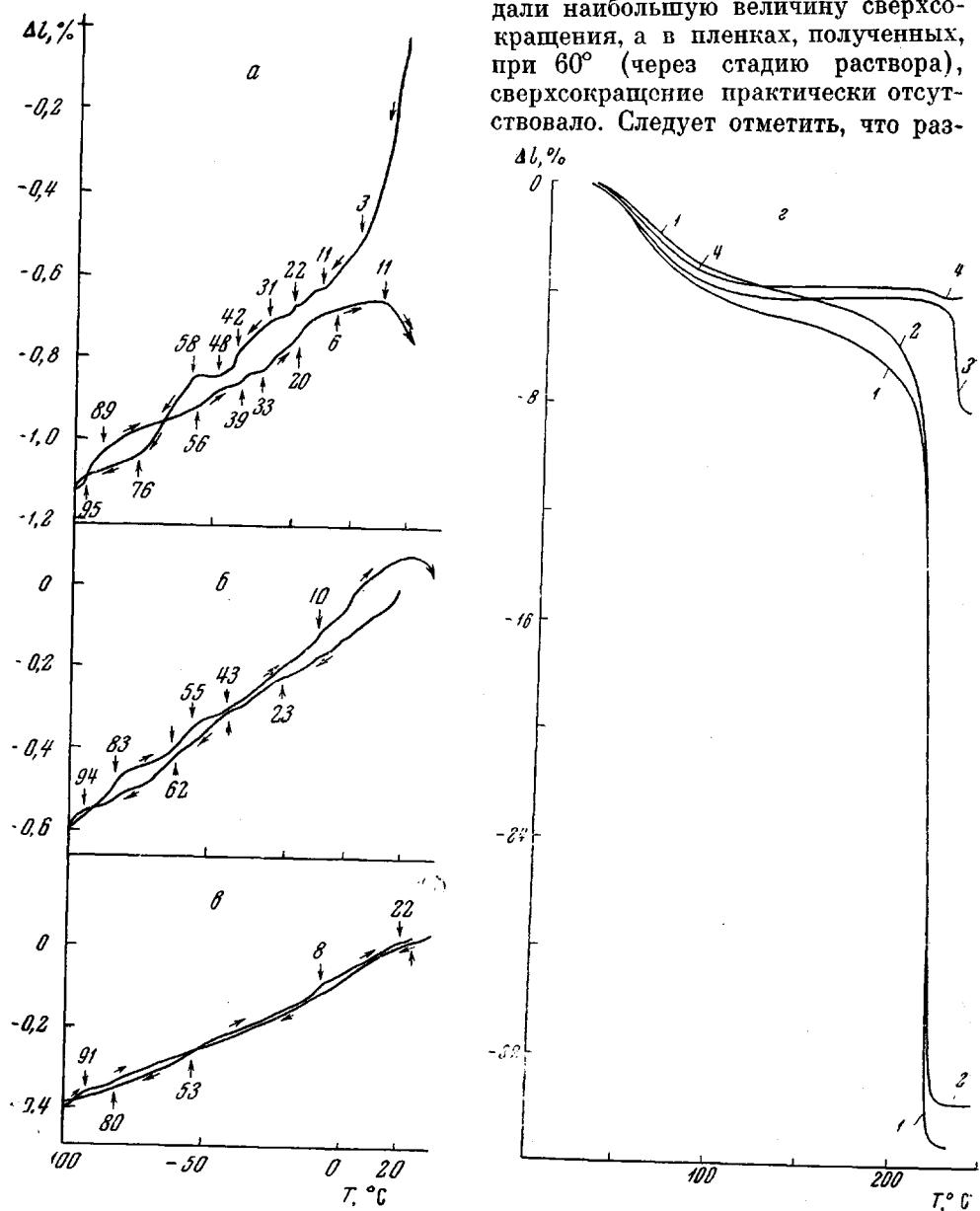


Рис. 1. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновых пленок:

а — воздушно-сухих; б — после высушивания над фосфорным ангидридом в течение 3 месяцев; в — отожженных до 150°; г — при различных температурах сушки: 1—4 — при 6, 20, 45 и 60°

личие в конформациях макромолекул исходной желатины, т. е. изменение степени спиральности, практически не повлияло на температуру сверхсокращения, во всех случаях составляющую $\sim 210^\circ$.

Кроме того, получены пленки с сушкой при комнатной температуре, но из растворов, предварительно термостатированных при 45° в течение 2, 3 и 5 суток. После указанной тепловой обработки 5%-ные растворы желатины потеряли способность к студенению даже при 6° . Дезагрегирующее влияние термолиза и отсутствие при этом гидролитической деструкции желатины было показано еще в работе [12]. Влияние продолжительности тепловой обработки на время застуднения при обратимом переходе раствор — студень показано в работе [13], а возможность фиксирования полипептидных цепей в конформациях клубка или спирали — в работе [14].

Таким образом, можно предположить, что после указанной тепловой обработки растворов макромолекулы желатины приобрели конформацию «фиксированного» статистического клубка. Действительно, полученные сравнительные данные (рис. 2) по удельной вязкости исходного желатинового раствора и растворов, прошедших тепловую обработку, служат подтверждением образования в последних конформации клубка. Следует отметить, что значительная разница в вязкостях при температуре 45° исходного 5%-ного раствора и растворов, термостатированных при этой температуре, указывает на увеличение компактности структуры клубка с повышением времени тепловой обработки растворов. Величина сверхсокращения пленок, полученных из растворов, термостатированных при температуре 45° в течение 2 и 3 суток (рис. 3, а, кривые 1, 2), сопоставима с величиной сверхсокращения пленки, полученной из раствора при температуре сушки 45° (рис. 1, г, кривая 3), а пленки, полученные из растворов, термостатированных в течение 5 суток, обнаруживают при $\sim 210^{\circ}$ некоторое самопроизвольное расширение. В температурном интервале от 120 — 130 до 150 — 160° все пленки, полученные при 45 и 60° , а также из растворов, термостатированных при 45° , сохраняют постоянство линейных размеров, а в интервале от 150 до 200° показывают даже некоторое увеличение линейных размеров. По-видимому, структурные изменения, вызывающие обычно при указанных температурах сокращение желатиновых пленок, полученных через студенение, в данном случае осуществляются в растворах при повышенных температурах с образованием равновесной для этих температур структуры.

Желатиновые пленки, полученные при температурах сушки 45 и 60° , особенно пленки, образованные из растворов, предварительно термостатированных при 45° , обладали практически нулевой прочностью, растрескивались уже при сушке в процессе формования и рассыпались при прикосновении к ним. Повышенная хрупкость пленок, полученных при 45° , была отмечена ранее [15] и может быть сравнима с хрупкостью пленок, претерпевших сверхсокращение. Термомеханические испытания [1] желатиновых пленок, подвергнутых предварительной вытяжке в парах воды на 90% от первоначальной длины, и дающих рентгенограммы, характерные для коллагена, выделенного из сухожилий [16], показали, что даже внешнее растягивающее усилие (соизмеримое с прочностью желатины) не может воспрепятствовать структурным превращениям, протекающим в направлении нарушения упорядоченного состояния молекул. Об этом свидетель-

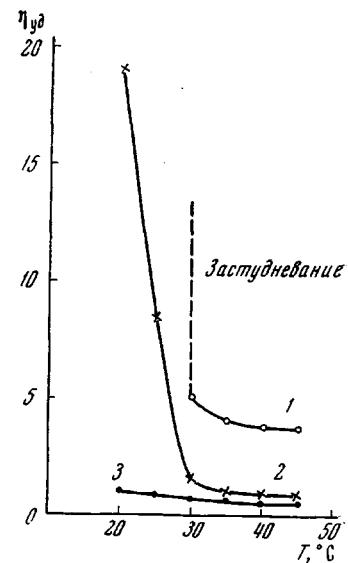


Рис. 2. Влияние тепловой обработки желатиновых растворов на их вязкость:

1 — исходный 5%-ный водный раствор; 2, 3 — 5%-ные растворы, термостатированные при 45° , соответственно, 2 и 5 суток

стывает рентгенограмма ориентированной пленки, растянутой при температуре сверхсокращения дополнительно на 80% и под нагрузкой охлажденной до комнатной температуры с целью фиксации образовавшейся структуры, показавшая полное исчезновение исходной текстуры [1].

При дилатометрических испытаниях желатиновых пленок было отмечено, что процесс сверхсокращения осуществляется в небольшом температурном интервале 10—15°. Такая резкость перехода молекул из одной конформации в другую несомненно свидетельствует о высокой коопера-

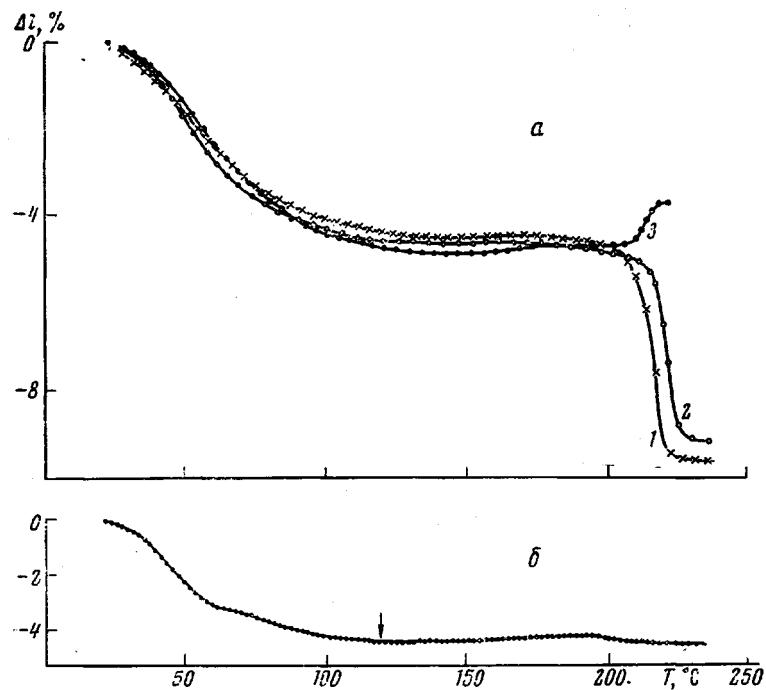


Рис. 3. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновых пленок, полученных из растворов, подвергнутых тепловой обработке при температуре 45°:

α — 1—3 — пленки, полученные из растворов, термостатированных 2, 3 и 5 суток; б — через 20 дней после сверхсокращения

тивности процесса, что также позволяет сравнивать его с аналогичным процессом в растворах. Необратимость конформационного перехода спираль — клубок в желатине, находящейся в твердом состоянии (рис. 3, б), может быть объяснена достаточно прочной фиксацией молекул в конформации клубка при нагревании, подобно аналогичной фиксации в растворах, которые после тепловой обработки необратимо теряют способность к застуденению.

Исходя из полученных результатов, сверхсокращение желатины можно рассматривать как конформационный переход спираль — клубок. Этот переход может происходить не только в растворах, но и в твердых образцах, если условия формования последних обеспечивали получение спиральной конформации. Чем полнее прошел этот переход в растворе (при повышенных температурах), тем меньше величина сверхсокращения пленок при дальнейших термических воздействиях.

Зависимость изменения линейных размеров белков при нагревании от присутствующей в них влаги показана в работе [17], где была обнаружена связь между изменением длины образцов и изменением их веса. Однако для желатины эти исследования проводились только до 93°.

Полученная нами весовым методом кривая десорбции влаги из воздушно-сухой желатины (рис. 4) при постепенном нагревании ее до температуры 230° со скоростью, аналогичной скорости нагрева при дилатометрических испытаниях в приборе УПП (2°/мин.), показывает, что удаление основного количества воды (~14%) происходит до температуры 150°. Сравнительные дилатометрические испытания желатиновых пленок, имеющих различное исходное влагосодержание (рис. 5), показывают разделение кривых на участке от комнатной температуры до ~200° на две отчетливо выраженные группы. Перед указанными испытаниями образцы пленок более двух недель выдерживали в экскаторах с различной относительной влажностью воздуха до установления в пленках соответствующего равновесного влагосодержания [18]. Как видно из рис. 5, кривые желатиновых пленок с влагосодержанием, равновесным относительной влажности от 20 до 80%, расположены близко друг к другу. Пленки, выдержанные при относительной влажности 0%, вначале показывают даже некоторое расширение и только с 60—70° начинается небольшая усадка. Дальнейшее высушивание пленок при относительной влажности $\varphi = 0\%$ (1 месяц) на характере и величине усадки практически не отражается. Если исходить из предположения о том, что сокращение желатины вследствие удаления при нагревании влаги происходит приблизительно до 150°, то видно, что величина сокращения пленки в этой температурной области в сильной мере зависит от характера связи влаги с желатиной (рис. 6, кривые 1, 2).

Только удаление мономолекулярного слоя воды ($\varphi = 10—20\%$) резко уменьшает температурную усадку желатины на этом участке, и усадка мало зависит от влагосодержания в случае полимолекулярных слоев ($\varphi > 20\%$) [19]. Однако различия в исходном влагосодержании образцов не влияют на величину и характер сверхсокращения желатины (рис. 6, кривая 3). Дилатометрические испытания желатиновых пленок, высущенных в условиях вакуума 10^{-3} мм с подогревом до 70—80° в течение 20 час., также показали, что предварительное удаление воды из желатины оказывает влияние на сокращение желатины только на первом участке (до 140° образец не изменялся в размерах) и не влияет на процесс сверхсокращения. При этом температура и величина сверхсокращения вакуумизированных пленок совпадают с аналогичными данными воздушно-сухих образцов желатины. Тепловое сокращение желатиновых пленок, произшедшее вследствие удаления влаги, является полностью обратимым. Как видно из рис. 3, 6, желатиновая пленка через 20 дней после сверхсокращения (до 225°) и выдерживания затем в комнатных условиях показывает сокращение только до 120° и по величине, равное сокращению до этой же температуры исходной пленки (рис. 1, г).

С целью изучения влияния подложки на структуру желатиновых пленок в процессе формования и на их дальнейшее температурное поведение, были получены пленки путем формования из 5%-ного раствора желатины

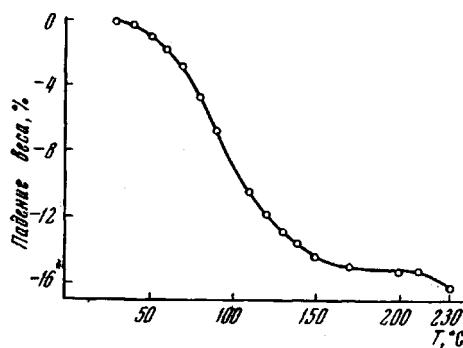


Рис. 4. Десорбция влаги при нагревании воздушно-сухой желатиновой пленки

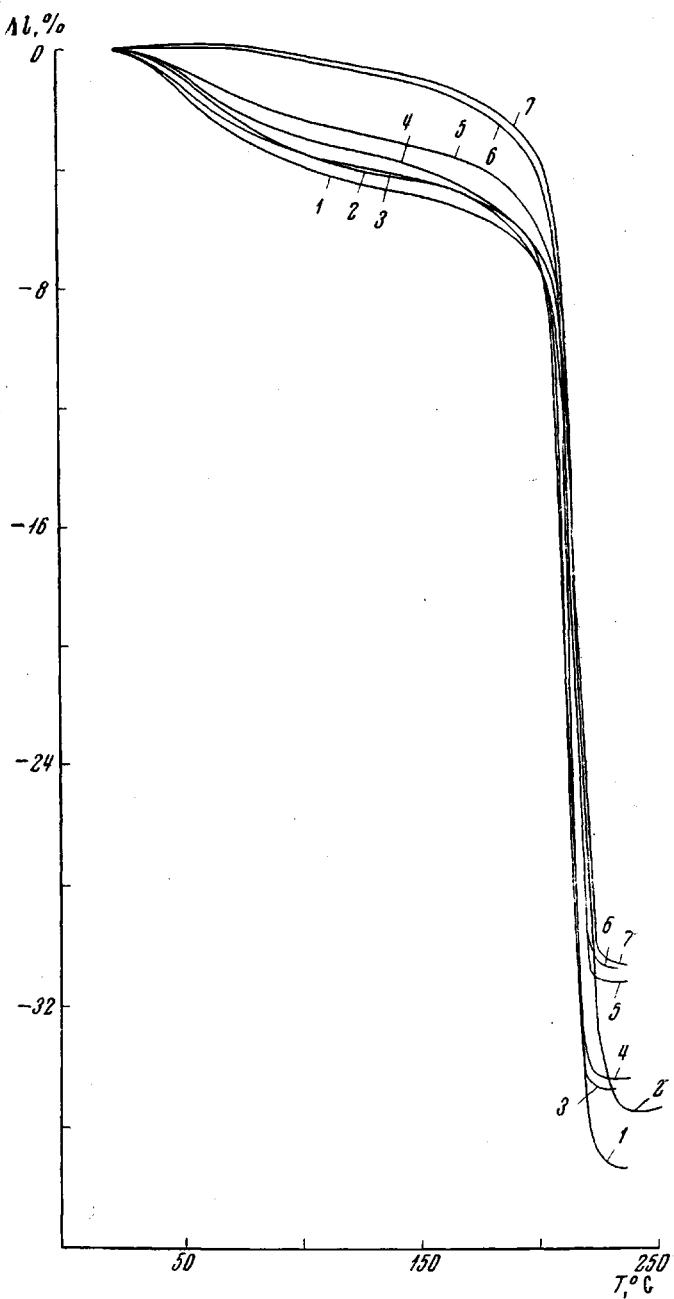


Рис. 5. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновых пленок с различным исходным влагосодержанием:

1—6 — соответственно с влагосодержанием, равновесным $\phi = 80, 65, 40, 20, 10, 0\%$; 7 — после выдерживания при $\phi = 0\%$ в течение месяца

на различных подложках (стекло, органическое стекло, полиэтилен, ртуть) с последующей сушкой в комнатных условиях (через застудение).

Из представленных на рис. 7 данных видно, что сверхсокращение желатиновых пленок после 200° почти не зависит от прочности скрепления пленки с подложкой в процессе ее формования. Наблюдается лишь незна-

чительная тенденция к уменьшению величины сверхсокращения с понижением степени адгезии желатины к подложке. Более заметное уменьшение усадки наблюдается до температуры 200° в случае пленки, полученной на ртути. Это понятно, если полагать, что при пленкообразовании на ртути желатиновая пленка, сокращаясь в процессе сушки по всем направлениям, должна обладать более плотной упаковкой макромолекул и меньшими внутренними напряжениями.

Исследование дилатометрических свойств желатиновых пленок в зависимости от концентрации раствора (от 2,5 до 20%) показало, что характер кривых и температуры переходов пленок, полученных из растворов с концентрацией менее 15%, практически не меняются (рис. 8). При этом несколько уменьшается величина сверхсокращения пленки, полученной из 20%-ного раствора.

Таким образом, из представленных данных следует, что желатина обнаруживает температурные переходы, связанные как с наличием в ней воды, так и со структурными превращениями макромолекул белка. Сокращение желатины в температурном интервале от 10—15 до 120° связано с десорбцией влаги, полностью обратимо при повторном насыщении влагой и практически не зависит от конформационного состояния молекул. Однако величина этого сокращения находится в зависимости от исходного влагосодержания пленок. Выше 120° для желатины, характеризующейся спиральной конформацией молекул (полученной через студнеобразование), наблюдается сокращение, связанное с релаксационными процессами, а при температуре около 210° желатине свойственно проявление самопроизвольного необратимого сверхсокращения (сваривания), обусловленного конформационным переходом спираль — клубок. Величина сверхсокращения желатины находится в зависимости только от степени спирализации ее макромолекул и не зависит от исходного влагосодержания образца. Поскольку переход спираль — клубок вызывается разрушением водородных связей, стабилизирующих спиральную конформацию молекул, различия в исходной структуре не оказывают влияние на температуру сверхсокращения желатины в твердом состоянии. Температура этого перехода может изменяться только в зависимости от условий, действующих на прочность указанных связей. Переход спираль — клубок происходит выше температуры стеклования желатины [20, 21], когда возникает молекулярная подвижность, достаточная для его осуществления.

Влияние теплового воздействия на свойства желатины изучалось в работах [22, 23], где потеря желатиной растворимости в результате нагревания объяснялась переходом ее в коллагеноподобное состояние. Однако в работах [24, 25] установлено, что при нагревании сухой желатины и коллагена их свойства изменяются идентично, а уменьшение или потеря растворимости желатины при этом объясняется разрывом цепей главных валентностей и образованием дополнительных поперечных связей. Но в указанных работах нагревание желатины проводили только при 135 и 170°.

Как было показано выше, структурные изменения в желатине при нагревании начинаются при $\sim 120^\circ$, а при 210° происходит конформацион-

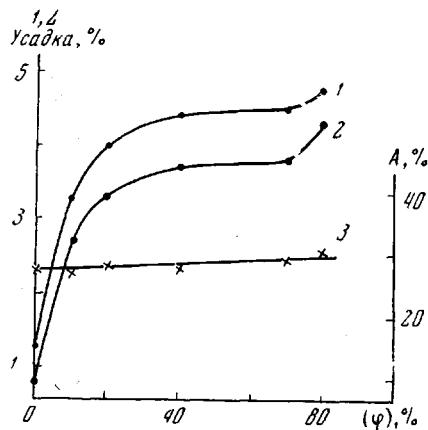


Рис. 6. Влияние исходного влагосодержания на величину сокращения желатиновых пленок при нагревании:

1 и 2 — до 150 и 120°, 3 — величина сверхсокращения желатины

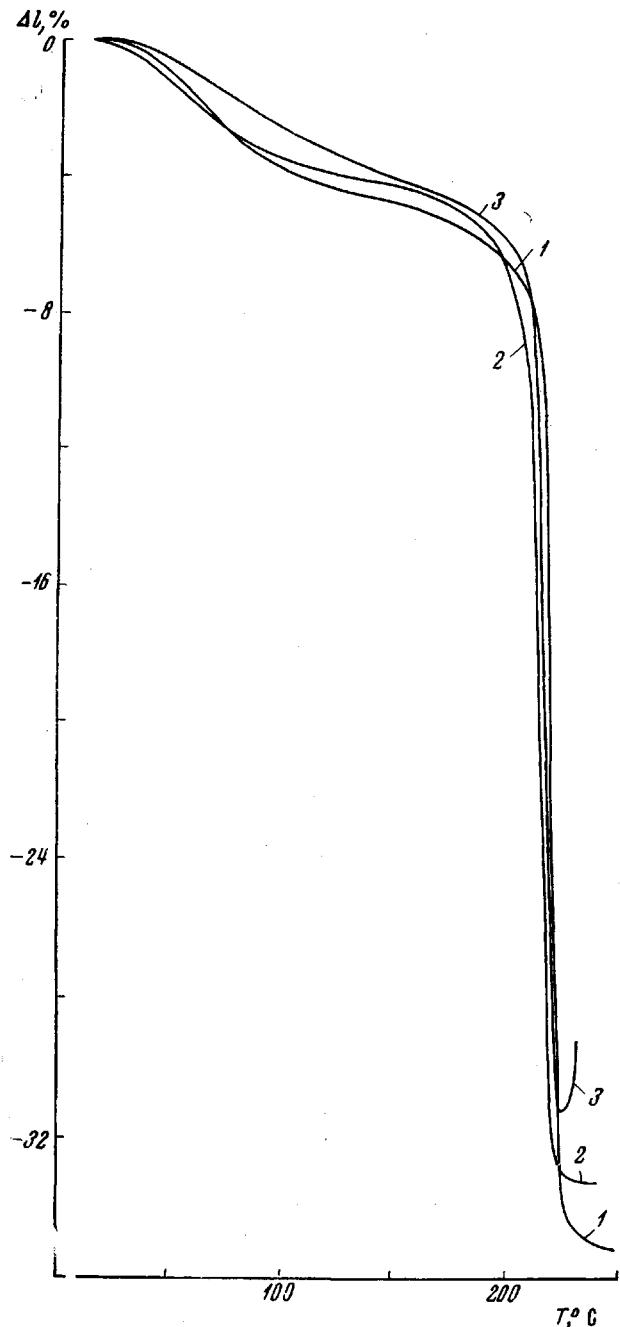


Рис. 7. Влияние типа подложки при формировании на температурное поведение желатиновых пленок:
1 — стекло; 2 — полиэтилен и органическое стекло; 3 — ртуть

ный переход спираль — клубок. Нами изучалось влияние термических воздействий в широком температурном интервале на свойства желатины, в частности на растворимость и сорбционную способность. Особый интерес представляет влияние перехода спираль — клубок (сверхсокращения) на указанные свойства желатины, так как данных по этому вопросу, в литературе не имеется.

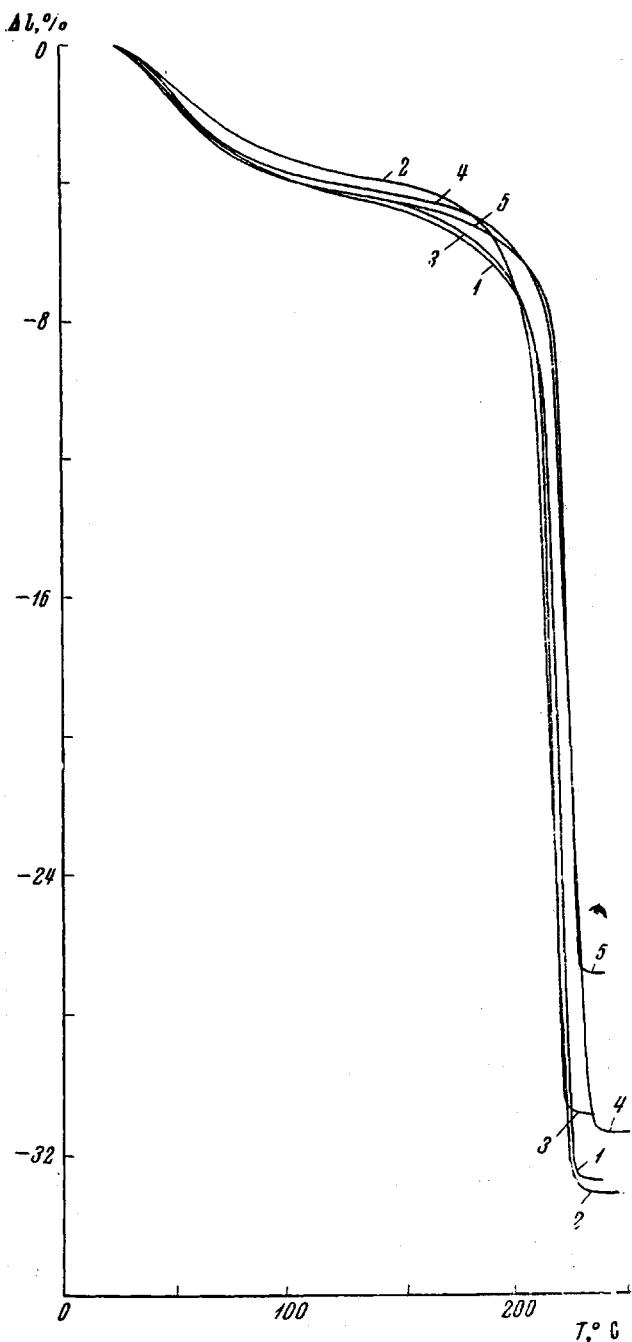


Рис. 8. Влияние концентрации раствора желатины на температурное поведение пленок:
1—5 — из 2,5-, 5-, 10-, 15- и 20%-ных растворов

С этой целью желатиновые пленки, полученные при комнатной температуре из 5%-ных водных растворов, подвергали постепенному нагреванию со скоростью 2° в мин. от 100 до 230° с интервалом в 10° . Прогретые до соответствующих температур пленки, наряду с исходной непрогретой желатиновой пленкой, вначале выдерживали в эксикаторе при относитель-

ной влажности 0% (над фосфорным ангидридом) до установления одинакового исходного равновесного влагосодержания, после чего изучали весовым методом кинетику сорбции влаги в условиях относительной влажности 95%. Одновременно исследовали растворимость в воде прогретых образцов желатины.

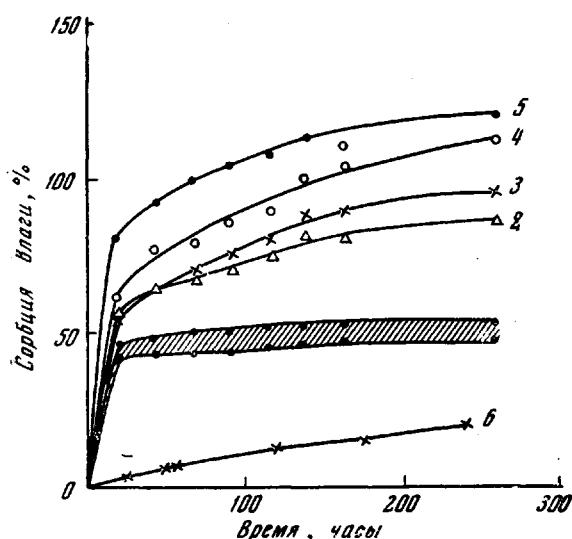


Рис. 9. Кинетика сорбции паров воды желатиной в условиях относительной влажности 95% ($\sim 20^\circ$):

1 — исходной и прогретой от 100 до 230° с интервалом в 10° ; 2—5 — после сверхсокращения при $144, 132, 107, 90^\circ$; 6 — кинетика сорбции паров воды мочевиной

основного количества гигроскопической влаги (рис. 4) с освобождением полярных реакционноспособных групп и созданием благоприятных условий для образования при дальнейшем нагревании поперечных связей, спивающих молекулы желатины.

Повышение температуры увеличивает степень спивки молекул желатины, понижая, тем самым, ее растворимость. Подтверждением предположения о возникновении химической спивки желатины при нагревании ее выше 140° служит также аналогичная потеря растворимости желатиной в горячем насыщенном растворе мочевины. Кроме того, желатина, прогретая выше 150° , теряет способность растворяться в диметилсульфоксиде, а прогретая выше 180° — в этиленхлоргидрине.

Что касается сорбционной способности желатины, то полученные результаты, по-видимому, можно объяснить данными работы [26]. Авторами этой работы показано, что при влажности более 80% в первую очередь гидратируются свободные CO-группы пептидных цепей коллагена, не участвующие в образовании водородных связей, обладающие большей сорбционной способностью и более доступные для проникновения молекул воды. Можно предположить, что при термических воздействиях на желатину эти пептидные группы сохраняют первоначальную способность к гидратации.

Однако проведенные исследования не позволяют оценить влияние на растворимость и сорбционную способность желатины конформационного перехода спираль — клубок, имеющего место при $\sim 210^\circ$, ибо растворимость желатины утрачивается при температуре значительно ниже температуры этого перехода.

Это было бы возможно в случае осуществления конформационного перехода в твердой желатине в области тех температур, которые сами по себе еще не влияют на исследуемые свойства желатины, т. е., как это очевидно из полученных выше данных, ниже температуры 150° .

Из представленных данных (рис. 9, кривые 1 — все кривые находятся в заштрихованной области) видно, что нагревание желатины вплоть до 230° практически не оказывает влияния ни на характер, ни на величину сорбции паров влаги. Однако термические воздействия значительно влияют на растворимость желатины. При нагревании выше 140° желатина обнаруживает только частичное растворение в горячей воде, а выше 170° — не растворяется, находясь в воде в виде упругой гелеобразной пленки.

В процессе нагревания желатины до температуры 150° происходит удаление

Как известно, добавление к белку мочевины вызывает ослабление или разрыв водородных связей [27], а также препятствует образованию попечерных к главной оси связей [28], что оказывает непосредственное влияние на температуру сверхсокращения фибриллярных белков [29].

Исходя из указанных факторов, были получены пленки с содержанием мочевины от 10 до 50% от веса желатины. Дилатометрические испытания пленок показали, что с увеличением концентрации мочевины снижается температура сверхсокращения желатины (рис. 10). Причем при сухом нагреве влияние мочевины оказывается более резко, чем при нагревании белков в водной среде [29]: для снижения температуры сверхсокращения более чем вдвое достаточно прибавления всего лишь около 0,5 M мочевины на 100 г белка. Результаты исследования растворимости и сорбционной способности желатиновых пленок, извлеченных из прибора после завершения процесса сверхсокращения, представлены в таблице и на рис. 9 и 10.

Как видно из данных, переход спираль — клубок в желатине, протекающий в области температур ниже 140°, не понижает растворимость желатины.

Результаты изучения кинетики сорбции паров влаги желатиной, претерпевшей указанный конформационный переход, также согласуются с этими данными: с уменьшением температуры сверхсокращения увеличивается сорбционная способность желатины.

Согласно Бреслеру и Талмуду [30], условием образования белковой глобулы является стремление гидрофобных радикалов сосредоточиться внутри белковой частицы, а гидрофильных — на поверхности.

Влияние конформационного перехода спираль — клубок при нагревании на растворимость желатины

Температура конца сверхсокращения, °C	Растворимость в горячей воде (~60°)
231,5	Не растворяется
151,5	Частично растворяется
147,5	То же
135,5	Растворяется
113,0	То же
106,0	»
86,0	»

Указанные пленки сохраняют способность мгновенно растворяться в холодной воде даже после прогрева их до температуры 190°, и только пленки, нагретые до ~200°, теряют способность растворяться в холодной воде, но частично растворяются еще в горячей (при ~60°).

Таким образом, структурные превращения в желатине, вызванные термическими воздействиями, не только не уменьшают, а наоборот, повышают гидрофильность желатины, если они осуществляются до температур, при которых начинаются процессы спивки макромолекул желатины.

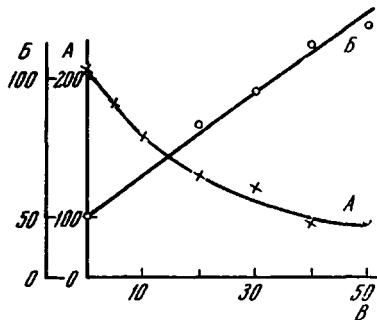


Рис. 10. Зависимость температуры начала сверхсокращения (A) и максимальной величины сорбции влаги после сверхсокращения (B) от содержания в пленках мочевины в % от веса желатины (B)

Выводы

1. С помощью линейной дилатометрии, термомеханического и рентгеноструктурного методов в настоящей работе показано, что в широком температурном интервале ($-100 - +230^\circ$) поведение желатины в твердом состоянии определяется своими характерными особенностями, соответствующими трем температурным областям:

При высоких температурах ($\sim 210^\circ$) в твердой желатине, даже при отсутствии воды, подобно коллагену, осуществляется конформационный переход спираль — клубок, сопровождаемый явлением сверхсокращения (сваривания), в результате которого полностью исчезают механические свойства полимера, типичные для фибрillлярных структур.

При средних температурах ($\sim 20 - 120^\circ$) поведение желатины, в первую очередь, по данным линейной дилатометрии, целиком определяется содержанием воды в полимере: при понижении влагосодержания отрицательный коэффициент линейного расширения желатины падает.

При низких температурах ($-100 - +20^\circ$) поведение желатины ничем не отличается от поведения любых твердых тел с характерным для них небольшим положительным коэффициентом линейного расширения. Присутствие воды в желатине способствует выявлению неравновесных структур, что определяет образование изломов на кривых изменения линейных размеров при нагревании и охлаждении образца.

2. Показано, что в области температур от 140 до 170° теряется растворимость желатины не только в воде, но даже в горячих растворах мочевины, что, по-видимому, связано с сшиванием макромолекул, хотя наличие этих сшивок не изменяет количества сорбированной желатиной воды.

Всесоюзный научно-исследовательский
киноПОТОИНСТИТУТ

Поступила в редакцию
27 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Бурдыгина, В. И. Уидзенас, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 178, 1360, 1968.
2. Y. Okamoto, K. Saeki, Kolloid-Z., 194, 124, 1964.
3. J. V. Koleske, J. A. Foucher, J. Phys. Chem., 69, 4040, 1965.
4. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 8, 1955.
5. Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., 22, 351, 1960; 23, 315, 475, 1961.
6. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 167, 1321, 1966.
7. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
8. А. Л. Зайдес, Структура коллагена и ее изменения при обработках, Ростехиздат, 1960.
9. W. F. Harrington, P. H. Hippel, Advances Protein Chem., 16, 1, 1961.
10. W. F. Harrington, P. H. Hippel, Arch. Biochem. Biophys., 92, 100, 1961.
11. A. Courts, K. Sittle, Biochem. J., 87, 383, 1963.
12. С. И. Соколов, Коллоидн. ж., 4, 533, 1938.
13. Н. Капайама, T. Katsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 759, 1964.
14. В. А. Пчелин, Н. В. Григорьева, В. Н. Измайлова, Докл. АН СССР, 151, 134, 1963.
15. В. А. Пчелин, Докл. АН СССР, 154, 874, 1964.
16. С. И. Соколов, Физико-химия коллагена и его производных, Гизлэгпром, 1937.
17. Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., 21, 499, 1959.
18. Р. М. Полонская, Тр. НИКФИ, вып. 45, 1962.
19. А. В. Лыков, Тепло- и массообмен в процессах сушки, Госэнергоиздат, 1956.
20. Д. Б. Уапас, А. В. Тобольский, J. Phys. Chem., 68, 3880, 1964.
21. П. В. Козлов, А. И. Уидзенас, Докл. АН СССР, 178, 638, 1968.
22. R. Liesegang, Kolloid-Z., 101, 272, 1942.
23. R. Gom bay, Kolloid-Z., 100, 350, 1942.
24. А. Л. Зайдес, Коллоидн. ж., 12, 347, 1950.
25. А. Л. Зайдес, Коллоидн. ж., 12, 414, 1950.
26. Н. Г. Есипова, Н. С. Андреева, Т. В. Гатовская, Биофизика, 3, 529, 1958.
27. F. S. Steven, G. R. Tristram, Biochem. J., 85, 207, 1962.
28. A. S. Szezesciak, R. V. Mac Allister, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1391, 1964.
29. L. Mandelkern, W. T. Mauger, A. F. Diorio, J. Phys. Chem., 66, 375, 1962.
30. С. Е. Бреслер, Введение в молекулярную биологию, изд-во «Наука», 1966, стр. 82.

**PECULIARITIES OF STRUCTURAL TRANSITIONS IN GELATINE
IN WIDE TEMPERATURE INTERVAL**

G. I. Burdygina, I. M. Fridman, P. V. Kozlov, V. A. Kargin,

Summary

Behaviour of solid gelatine in temperature range from -100 to $+230^{\circ}\text{C}$ has been studied in dependence on moisture content and conditions of film casting. At negative temperatures the behavior strongly depends on content of moisture. Heating to 120°C causes reversible shortening caused by water evolution which depends only on initial content of water. Further rise of temperature results in loss of solubility due to cross-linking. At temperature 210°C irreversible contraction due to helix-coil transition is observed. The transition depends only on content of helical structures and does not depend on moisture content. Helix-coil transition also increases hydrophobicity of gelatine if it were achieved below 150°C when crosslinking processes started.