

УДК 541.64:539.3:668.317

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
ЖЕЛАТИНЫ

Г. И. Бурдыгина, П. В. Козлов, | В. А. Каргин

Термическое сверхсокращение некоторых типов фибриллярных белков с молекулярной точки зрения рассматривается как переход порядок — беспорядок, точнее, как конформационный переход спираль — клубок макромолекул белка. Об этом свидетельствуют многочисленные данные рентгеноструктурного анализа под большими и малыми углами [1—5], инфракрасной спектроскопии [6], электронно-микроскопических исследований [7, 8], а также данные по изучению механических свойств указанных биополимеров [9].

В толковании явления термического сверхсокращения с термодинамической точки зрения до настоящего времени нет единого мнения. В одних работах сверхсокращение фибриллярных белков рассматривается как фазовый переход первого рода [10—14], в других — как процесс кинетический, зависящий от скорости нагревания [15, 16] и характерный для переходов полимерных веществ из одного физического состояния в другое [17]. В подтверждение выдвинутых точек зрения на природу явления сверхсокращения белков авторы опубликованных работ приводят термодинамические параметры процесса сверхсокращения, зачастую не согласующиеся между собой. Так, поглощенная при сверхсокращении коллагена теплота по одним данным составляет 12,5 [10] и 24 [13, 14], а по другим — 3—5 кал/г [18, 19], что и является, естественно, основанием для различной трактовки природы одного и того же явления.

Кроме того, рядом авторов [20, 21] показано, что сверхсократившиеся фибриллярные белки в набухшем состоянии при растяжении обнаруживают эластические свойства, подчиняющиеся кинетической теории каучукоподобной эластичности. Опубликованные в разное время экспериментальные данные относятся, как правило, к коллагену. Между тем желатине в твердом состоянии также свойственно явление сверхсокращения, которое по всем своим характерным признакам аналогично сверхсокращению коллагена [22]. При этом в качестве объекта исследования желатина является, по-видимому, более удобной, поскольку характеризуется отсутствием различных белковых и небелковых примесей, а также разнообразия морфологических типов структурных элементов, присущих коллагену и оказывающих то или иное влияние на экспериментальные результаты. В то же время желатина, полученная через студнеобразование, обладает в конденсированном состоянии достаточно хорошо развитой коллагеноподобной структурой [23], превращения которой аналогичны коллагену. В связи с этим изучение природы явления термического сверхсокращения на малоисследованных в этом отношении желатиновых объектах представляет значительный интерес. В данной работе приводятся результаты изучения термомеханических и терморелаксационных свойств желатиновых пленок в области сверхсокращения. Термодинамическая трактовка явления сверхсокращения здесь не рассматривается.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали промышленную фотографическую желатину. Пленки получали из 5 и 10%-ных водных растворов путем формования их через студнеобразование на полиэтиленовой подложке при комнатной температуре. Поведение желатиновых пленок изучали с помощью методов линейной дилатометрии и термомеханики.

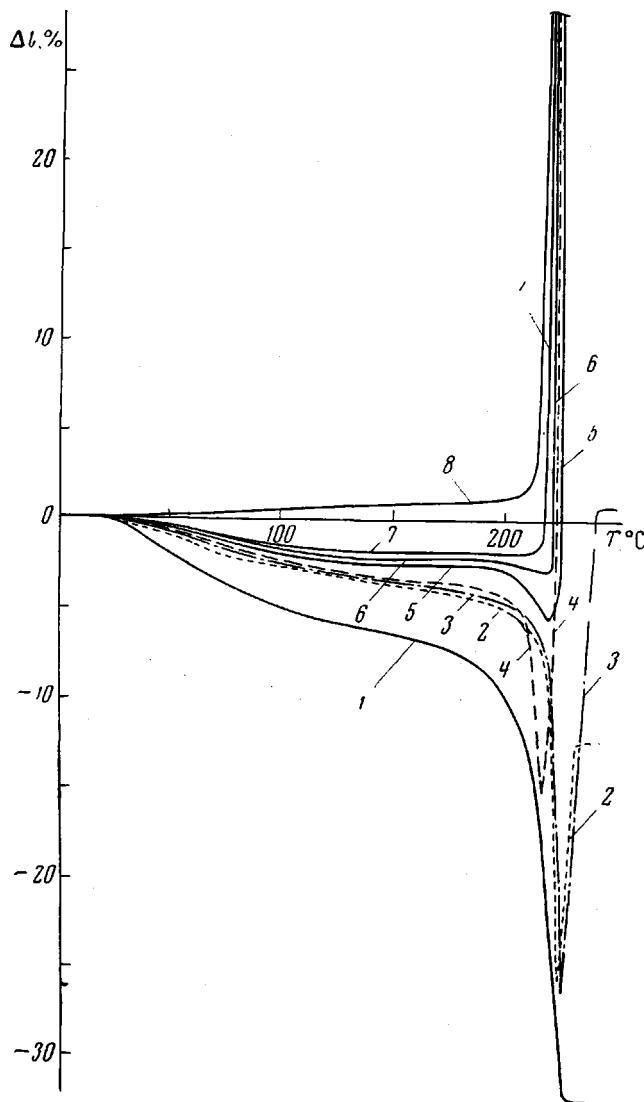


Рис. 1. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновой пленки без нагрузки (1) и под действием приложенного напряжения (2–8):
2–7 — при $10, 15, 50, 400, 500, 550 \text{ Г/мм}^2$ соответственно; 8 — после предварительного прогрева в приборе до 200° и охлаждения;
нагрузка 500 Г/мм^2

тометрии и термомеханики с использованием одного и того же прибора [24]. Изменение линейных размеров пленок определяли с точностью $2 \mu\text{m}$. Для дилатометрических испытаний рабочие размеры образцов составляли $7 \times 30 \text{ mm}$, а для термомеханических испытаний — $4 \times 20 \text{ mm}$. Все испытания проводили в атмосфере паров жидкого азота. Структуру желатиновых пленок контролировали рентгенографическим методом на установке УРС-60 с использованием медного излучения, фильтрованного Ni-фильтром. Расстояние образец — фотопленка составляло 50 mm .

При одновременном использовании методов линейной дилатометрии и термомеханики была проведена следующая серия экспериментов в различных режимах испытаний.

1. Желатиновые пленки подвергали термомеханическим испытаниям при различных постоянных растягивающих нагрузках (от 10 до 550 Г/мм^2)*. При этом часть образцов перед термомеханическими испытаниями была предварительно подвергнута термообработке путем нагревания в приборе до 200° с последующим охлаждением (рис. 1–3). Скорость нагревания образцов 2 град/мин.

2. Пленки подвергали термомеханическим испытаниям под действием постоянных растягивающих усилий 160 и 425 Г/мм^2 с последующей разгрузкой образцов при охлаждении (рис. 4). Скорость нагревания и охлаждения образцов 2 град/мин.

3. Пленки подвергали нагреванию без нагрузки до температуры окончания процесса сверхсокращения (рис. 5 и 6, точка А). Затем образец охлаждали парами жидкого азота до комнатной температуры с целью «замораживания» образовавшейся

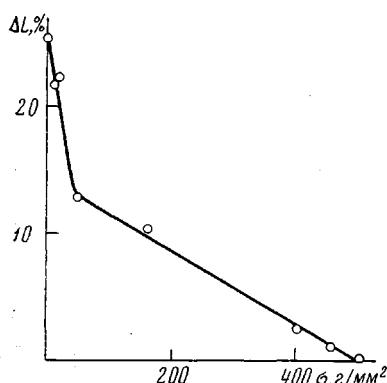


Рис. 2. Зависимость величины сверхсокращения желатиновой пленки ΔL от приложенного напряжения (ΔL найдена из рис. 1)

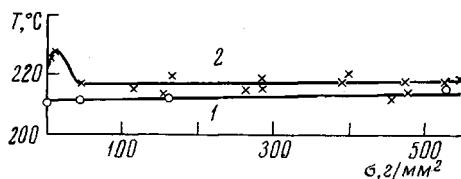


Рис. 3. Зависимость $T_{\text{свс}}$ (1) и температуры удлинения (2) желатиновой пленки от приложенного напряжения (температуры этих переходов найдены из рис. 1)

глобулярной структуры и, далее, подвергали термомеханическим испытаниям при нагрузке 400 – 500 Г/мм^2 (от точки Б) с последующей разгрузкой при охлаждении (рис. 6, от точки В). Указанным испытаниям подвергали изотропные желатиновые пленки, а также пленки с вытяжкой на 40, 80 и 100% в парах воды при комнатной температуре. Скорость нагревания и охлаждения во всем цикле испытания составляла 2 град/мин.

4. Пленки нагревали без нагрузки до $180, 190, 200, 205$ и 210° со скоростью 2 град/мин. При достижении в каждом случае соответствующей температуры образцы выдерживали в течение 1–3 час. в изотермических условиях. При этом определяли изменение линейных размеров во времени (рис. 7, 8).

Температуры переходов (сверхсокращения или удлинения) во всех случаях определялись по соответствующим точкам пересечения касательных к прямолинейным участкам кривых. Терморелаксационные и термомеханические кривые, приведенные на графиках, представляют собой средние из трех-четырех параллельных испытаний и построены по экспериментальным точкам, нанесенным через каждые 2° .

Экспериментальные данные и их обсуждение

Как известно, полностью сверхсокращенный и охлажденный коллаген при последующем растяжении в соответствующей среде обладает высокоЭластическими свойствами [20, 21]. При этом материал ведет себя как полимерная сетка с молекулярным весом отрезков цепей между узлами по-перечной сшивки, близким к 60 000. Эта величина согласуется со значениями основных специфических рефлексов ($2,8$ и $10,4 \text{ \AA}$) на картине дифракции рентгеновых лучей на коллагене под большими углами и с величиной главного периода (625 \AA), получаемого при дифракции под малыми углами [20]. Авторы работ [20, 21] предполагают, что каучукоподобное поведение сверхсокращенного коллагена связано с сохранением в нем при сверхсокращении редких, но прочных поперечных связей, по-видимому, ковалентного типа, обеспечивающих поведение коллагена как упругой полимерной сетки. Поскольку в желатине, полученной щелочным способом, отсутствуют поперечные ковалентные связи [23], а полимерная сет-

* Нагрузки определяли по отношению к первоначальной площади сечения образца без учета изменений сечения в процессе вытяжки.

ка, образуемая при студнеобразовании посредством поперечных связей нековалентного типа (водородных, ионных и др.), при сверхсокращении твердой желатины разрушается, то естественно предположить, что в области сверхсокращения желатина должна проявлять не высокоэластическое, а вязкотекущее состояние.

Однако, как было показано нами ранее, в процессе нагревания желатины выше 140° возникает химическая спивка ее макромолекул, о чем

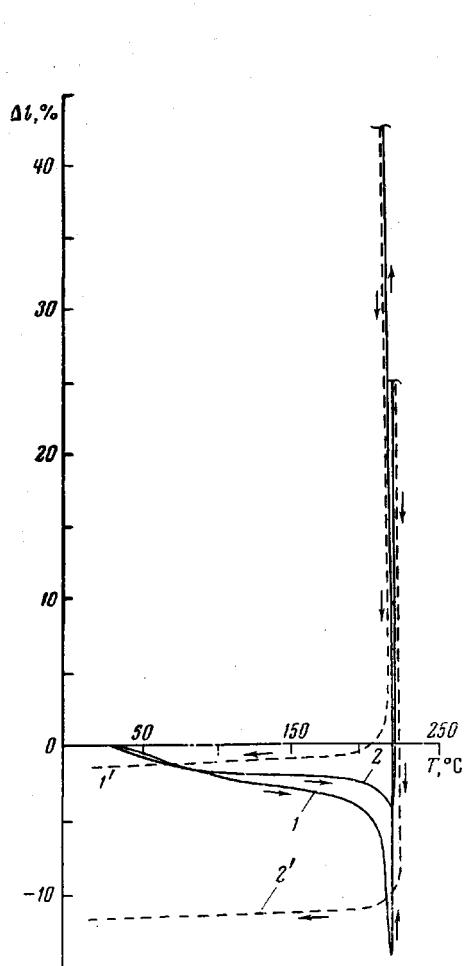


Рис. 4

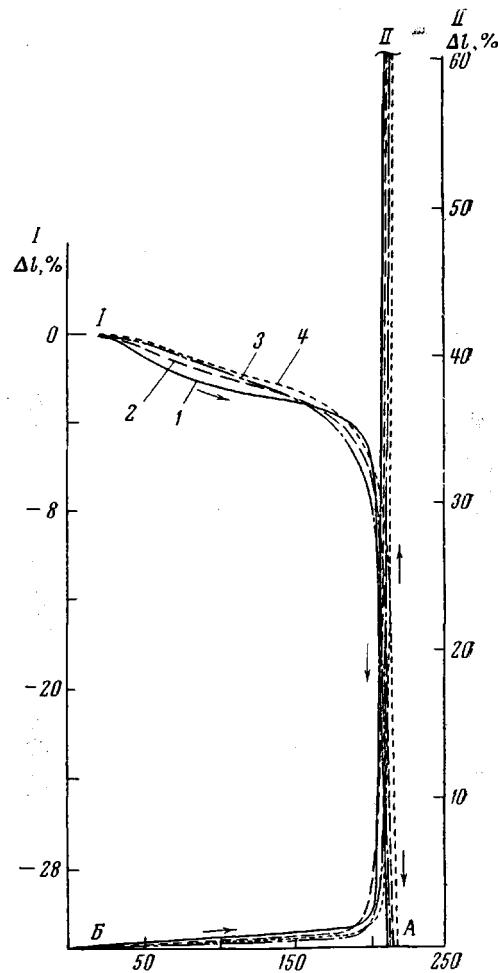


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновой пленки при нагревании под нагрузкой при 160 (1), 425 (2) Г/мм^2 и при охлаждении после разгрузки (1', 2') (здесь и далее стрелки указывают направление изменения температуры: нагревание или охлаждение)

Рис. 5. Температурная зависимость изменения линейных размеров изотропной желатиновой пленки (1) и пленки с вытяжкой на 40 (2), 80 (3) и 100% (4) без нагрузки (I до A) и под нагрузкой $400-500 \text{ Г/мм}^2$ (II от B)

свидетельствует потеря желатиной растворимости как в горячей воде, так и в насыщенном растворе мочевины [25]. Следовательно, если в исходной желатине и отсутствуют поперечные химические связи, то в процессе нагревания к моменту сверхсокращения они возникают, спивая макромолекулы желатины. Так как сорбционная способность желатины при этом не изменяется, то можно предположить, что число этих спивок незначительно и должно обеспечить, как и в случае коллагена, проявление желатиной

в процессе сверхсокращения свойств упругой полимерной сетки. Действительно, полученные нами экспериментальные результаты показывают, что желатина в области сверхсокращения обладает высокоэластическими свойствами, проявляя большие обратимые деформации при сравнительно небольших нагрузках. Как видно из термомеханических кривых, приведенных на рис. 1, желатиновые пленки, полученные через студнеобразование, в области температуры сверхсокращения $T_{\text{свс}}$ под действием растягиваю-

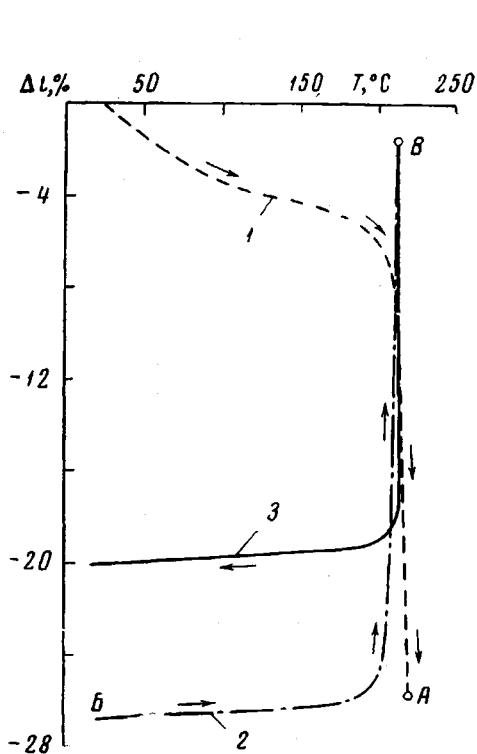


Рис. 6

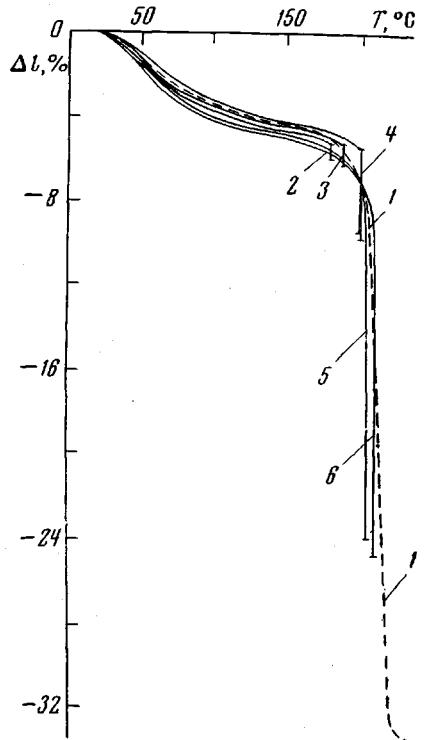


Рис. 7

Рис. 6. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновой пленки без нагрузки (1 до А), под нагрузкой (2 от Б) и после разгрузки при охлаждении (3 от Б)

Рис. 7. Температурная зависимость изменения линейных размеров желатиновой пленки, нагреваемой со скоростью 2 град/мин до разложения белка (1), а также до 180 (2), 190 (3), 200 (4), 205 (5) и 210° (6) с последующим выдерживанием при этих температурах в течение 1 часа

щего усилия обнаруживают высокие деформации растяжения. Это растяжение наступает после сверхсокращения желатины, величина которого зависит от прилагаемой внешней нагрузки. В самом деле, макромолекулы желатины, находившиеся в спиральной конформации, при термическом разрушении связей, стабилизирующих эту конформацию, стремятся подобно пружине свернуться в клубок и перейти в наиболее равновесное при $T_{\text{свс}}$ состояние, характеризуемое минимумом свободной энергии системы. Между тем внешнее растягивающее усилие препятствует этому сокращению, и в момент равенства развивающихся внутренних сокращающих напряжений и прилагаемой растягивающей нагрузки знак деформации изменяется — вместо дальнейшего сверхсокращения начинается резкое удлинение образца. При этом момент равенства указанных выше противоположно направленных напряжений, а следовательно, и величина сверхсокращения зависят от внешнего усилия (рис. 1, 2). Наиболее рез-

кая зависимость наблюдается при малых нагрузках (до 50 Г/мм^2), которая после изгиба становится, по существу, прямолинейной вплоть до пересечения с осью абсцисс ($\sim 500 \text{ Г/мм}^2$). При этой нагрузке (рис. 2) величина сверхсокращения равна нулю, и образец должен в температурной области сверхсокращения проявлять только расгажение. Термомеханические испытания желатиновых пленок при постоянном растягивающем усилии $500-550 \text{ Г/мм}^2$ показали, что в этих условиях сверхсокращение действительно отсутствует (рис. 1), и полимер при $\sim 210^\circ$ резко удлиняется. Что касается зависимости $T_{\text{св}}$ и температуры, при которой желатина начинает удлиняться, от величины внешней силы, то первая, как вид-

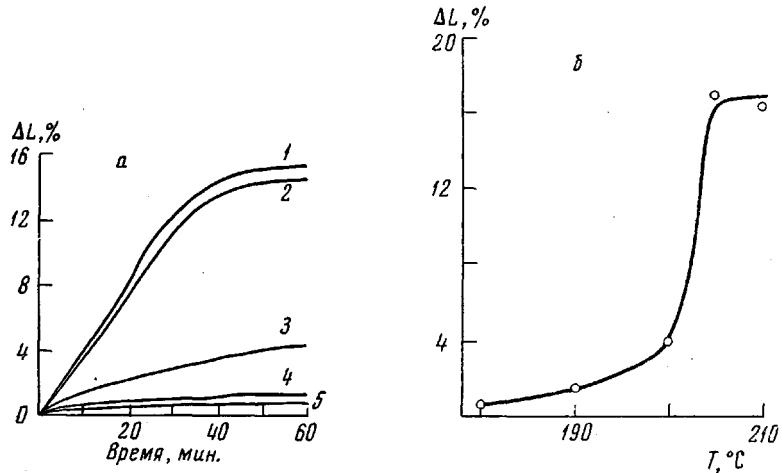


Рис. 8. Зависимость ΔL желатиновой пленки от времени при 210 (1); 205 (2); 200 (3); 190 (4); 180° (5) (а) и температуры изотермического нагрева (б).

но из рис. 3, по-видимому, не зависит от нагрузки и лежит в области $210-215^\circ$. В то же время температура начала удлинения желатины в области малых нагрузок с увеличением последних уменьшается, оставаясь затем практически постоянной. При этом $T_{\text{св}}$ во всех случаях находится ниже температуры начала удлинения на $\sim 5-10^\circ$, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа желатиновых пленок, прогретых в приборе (со скоростью 2 град/мин) до различных температур. При 190° резко понижается интенсивность рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям $2,79$ и $11,4 \text{ \AA}$, исчезающих совсем при 200° , т. е. при температуре самого начала сверхсокращения (таблица). Следовательно, удлинение желатины под действием внешней силы происходит тогда, когда ее макромолекулы уже полностью десцирализованы.

Результаты рентгеноструктурного анализа желатиновых пленок в зависимости от их термообработки

Условия термообработки желатиновых пленок *	Номера основных интерференций по порядку (от центра)							
	1		2		3		4	
	$d, \text{\AA}$	интенсивность	$d, \text{\AA}$	интенсивность	$d, \text{\AA}$	интенсивность	$d, \text{\AA}$	интенсивность
Исходная	11,4	Сильная	7,7	Оч. слабая	4,22	Сильная	2,79	Средняя
140°	11,4	»	7,7	То же	4,22	»	2,79	»
180°	11,4	»	7,7	»	4,22	»	2,79	»
190°	11,4	Слабая	—	—	4,22	»	2,79	Слабая
200°	—	—	—	—	4,74	»	—	—

* Образцы при каждой температуре выдерживали в приборе в течение 10 мин.

Следует отметить, что усадка желатиновых пленок (рис. 1) до $T_{\text{св}}$ также зависит от внешней нагрузки, но до 180° не является следствием изменения молекулярной структуры желатины (таблица). Эта усадка пленок целиком обусловлена десорбцией воды из желатины и протекающими при нагревании релаксационными процессами. Действительно, предварительная термообработка пленок приводит к такому состоянию, когда образец во всем температурном интервале испытания проявляет только деформацию растяжения (рис. 1, кривая 8). Величина удлинения желатиновой пленки, как и в случае других полимеров, в области высокоэластического состояния зависит от внешнего усилия: при небольших нагрузках (рис. 1) максимальное удлинение составляет $\sim 20\%$, при нагрузках выше 50 Г/мм^2 может быть получена величина удлинения более 100% . С целью изучения обратимости деформации растяжения были проведены эксперименты с нагрузками 160 и 425 Г/мм^2 с получением таких величин удлинения (45 и 25% соответственно), которые еще не приводят к разрыву образца (рис. 4). Из рисунка видно, что при разгрузке и охлаждении образцов последние в чрезвычайно узком температурном интервале (2 – 3°) резко сокращаются на величину, почти совпадающую с величиной растяжения. При этом наблюдается также некоторая закономерность в изменении величины обратимой деформации с изменением нагрузки. Повышение внешнего усилия приводит к уменьшению величины сверхсокращения желатины, но в то же время к повышению величины обратимой деформации после растяжения (рис. 4, кривые 2 и 2'). И, наоборот, с уменьшением нагрузки увеличивается величина сверхсокращения желатиновой пленки, но величина ее сокращения после растяжения уменьшается (кривые 1 и 1'). Следовательно, независимо от величины внешней нагрузки (в пределах исследованных) и соответствующей ей величины сверхсокращения макромолекулы желатины после растяжения и разгрузки стремятся перейти в одинаковое конечное равновесное состояние статистического клубка.

Все представленные выше данные касаются фибрillлярной желатины, полученной через студнеобразование в виде пленок. Во всем температурном интервале, вплоть до температуры, при которой происходит разрушение связей, стабилизирующих спиральную конформацию макромолекул, желатина ведет себя как жесткое упругое тело, обладающее незначительной деформируемостью. И только после достижения указанной температуры реализуется высокоэластическое состояние полимера, проявляющееся при отсутствии механического поля в явлении сверхсокращения либо в случае приложения внешних сил — в высоких обратимых деформациях растяжения. Рентгенограммы желатиновых пленок, находившихся под нагрузкой в момент сверхсокращения и в течение суток после него и растянутых при этом на 130% , показали дифракционную картину, характеризующуюся наличием только диффузного гало. Следовательно, при $T_{\text{св}}$ в желатине происходят необратимые структурные изменения, не восстанавливающиеся даже при высоких значениях растяжения. Эти результаты не соответствуют данным работы [26], в которой показано, что нагрузка, приложенная к коллагену в момент сверхсокращения, стабилизирует его исходную структуру. Однако в указанной работе исследовали задубленный коллаген, в котором важную роль играют искусственно введенные попечевые химические связи [17], способствующие сохранению исходного пространственного расположения цепей друг относительно друга в процессе его гидротермического сверхсокращения. Так как прилагаемая растягивающая нагрузка препятствует свертыванию макромолекул в клубки, то при охлаждении коллагена его цепи имеют возможность вновь спирализоваться в исходное конформационное состояние. Между тем в незадубленной желатине сегменты полипептидных цепей, участвующие в образовании коллагеноподобных структур, под действием нагрузки в процессе сверхсокращения неизбежно сдвигаются друг относительно друга и при ох-

лаждении могут оказаться вблизи участков цепей, не способных к спирализации. В то же время малая подвижность макромолекул желатины в стеклообразном состоянии не может обеспечить перестройку и соответствующий контакт сегментов, содержащих остатки специфических аминокислот, как это имеет место в желатиновых студнях. Для незадубленного коллагена были получены результаты [27], аналогичные нашим данным для незадубленной желатины.

Не меньший интерес представляло изучение поведения глобулярной желатины, макромолекулы которой находятся в состоянии статистического клубка. С этой целью желатиновые пленки с различной степенью исходной ориентации макромолекул были подвергнуты термическому сверхсокращению (рис. 5, I до А), после чего охлаждены парами жидкого азота и вновь нагреты (рис. 5, II от Б) под постоянной растягивающей нагрузкой (400—500 Г/м²).

Как видно из термомеханических кривых пленок глобулярной желатины, единственный обнаруживаемый на этих объектах резкий температурный переход (204—209°) совпадает с $T_{\text{свс}}$ фибриллярной желатины (205—211°) независимо от ее исходного состояния. При этом величина растяжения глобулярной желатины (до 80%) значительно превышает величину сверхсокращения фибриллярной желатины, что является, по-видимому, следствием разворачивания клубкообразных макромолекул желатины. Таким образом, глобулярная желатина проявляет высокоэластическое состояние при температуре, совпадающей также с $T_{\text{свс}}$ фибриллярной желатины. При охлаждении и разгрузке пленки после растяжения наблюдается обратимое на две трети сокращение (рис. 6), заканчивающееся по существу при 213°. Причиной неполной обратимой деформации в данном случае может быть частичная термодеструкция белка во втором цикле термообработки при высокой температуре. То обстоятельство, что макромолекулы глобулярной желатины проявляют способность к большим деформациям, свидетельствует о сравнительно небольшой величине энергии взаимодействия внутри клубков или глобул, которая при нагревании в совокупности с прилагаемой внешней нагрузкой легко преодолевается и не препятствует их разворачиванию. По Талмуду и Бреслеру при образовании белковой глобулы неполярные аминокислотные остатки концентрируются внутри нее, а полярные — на поверхности, определяя гидрофильность такой глобулярной структуры [28]. Указанное расположение аминокислотных остатков обусловливает возникновение внутри клубков или глобул гидрофобного взаимодействия, развитию представлений о котором уделяется в последнее время большое внимание [29, 30]. Так как подобный вид взаимодействий относится к классу ван-дер-ваальсовых связей и обладает энергией порядка 0,5 ~ 1,2 ккал/моль [31], вполне возможно, что именно поэтому осуществляется без особых затруднений разворачивание клубков, сопровождающееся, как указывалось выше, большими высокоэластическими деформациями.

С целью выяснения возможности сверхсокращения желатины при более низких температурах пленки подвергали длительному изотермическому нагреванию при 180, 190, 200, 205 и 210°. Общий вид полученных терморелаксационных кривых наряду с обычной кривой для желатины (кривая 1) представлен на рис. 7. По этим данным были построены графики зависимости величины сверхсокращения от времени изотермического нагрева и от температуры (рис. 8). Как видно из рисунков, длительное нагревание желатины (до 1 часа) не приводит к сверхсокращению даже при 200°. Следовательно, в данном случае время и температура не взаимозаменяемы — для сверхсокращения необходима именно такая температура, которая сообщает системе тепловую энергию, достаточную для разрушения связей, стабилизирующих спиральную конформацию макромолекул. Только при достижении 205° желатина обнаруживает значительную величину сверхсокращения, равную величине сверхсокращения при 210°. Однако и

при 210° в условиях изотермического нагрева не достигается та конечная величина сверхсокращения, которая обнаруживается при постепенном нагревании желатины со скоростью 2 град/мин (рис. 7, кривая 1). Следовательно, $T_{\text{свс}}$ желатины находится выше 200° , ниже этой температуры сверхсокращение не осуществляется ни в условиях длительного нагрева, ни в условиях приложения исследованных величин внешней нагрузки.

Таким образом, из полученных нами экспериментальных данных следует, что $T_{\text{свс}}$ фибрillлярной желатины практически совпадает с температурой перехода глобуллярной желатины * в высокоэластическое состояние. Высокоэластическое состояние в желатине, характеризуемое достаточно большими обратимыми деформациями, реализуется только после разрушения связей, стабилизирующих спиральные структуры, т. е. при $T_{\text{свс}}$. До этой температуры структура желатины обладает жесткостью, обусловливающей малую деформируемость пленок. Совпадение температурных областей сверхсокращения и высокоэластического состояния может служить основанием для отождествления $T_{\text{свс}}$ с температурой стеклования T_c желатины. Именно такая точка зрения на $T_{\text{свс}}$ сухого коллагена развита в работах Кутянина [9, 17]. Эти представления были выдвинуты автором, исходя из некоторой внешней аналогии в поведении коллагена и аморфных полимеров при термических воздействиях на них. Однако подобное отождествление температурных переходов, по-видимому, не совсем правомерно и экспериментально автором не доказывается. Вопрос о T_c коллагена или желатины не может быть, очевидно, решен только на основании сопоставления их поведения при термических воздействиях с поведением аморфных полимеров и, главным образом, потому, что рассматриваемые, здесь биополимеры (полиэлектролиты) обладают такой спецификой структуры, которая отсутствует у аморфных полимерных ионогелей и является причиной осуществления кооперативных переходов типа спираль — клубок. Те обстоятельства, что желатина в области сверхсокращения проявляет высокоэластическое состояние, характеризуемое большими обратимыми деформациями, а также совпадение температуры перехода глобуллярной желатины в высокоэластическое состояние с $T_{\text{свс}}$ фибрillлярной желатины, хотя и служат некоторым подтверждением представлений Кутянина, но еще недостаточны для отождествления $T_{\text{свс}}$ и T_c желатины. Как известно, кристаллические полимеры также сохраняют жесткость вплоть до температуры плавления кристаллических структур, реализуя высокоэластическое состояние только после достижения этой температуры [32]. Поэтому, если сверхсокращение желатины рассматривать как плавление кристаллических структур, то после достижения $T_{\text{свс}}$ желатина должна переходить в высокоэластическое состояние. В то же время стеклование и сверхсокращение (конформационный переход спираль — клубок) желатины независимо друг от друга могут осуществляться в одной температурной области, так как сетка связей, стабилизирующих спиральные участки макромолекул желатины, может служить препятствием для проявления желатиной сегментальной подвижности при более низких температурах. Такая подвижность проявляется тогда, когда тепловая энергия достаточна для разрушения связей, ответственных за спиральную структуру желатины.

Таким образом, на основании полученных результатов процесс сверхсокращения желатины можно представить следующим образом. Вначале при $\sim 200^\circ$ разрушается спиральная структура желатины (на рентгенограмме остается лишь диффузное гало), и ее макромолекулы приобретают высокую подвижность, которая и обусловливает затем в области $210—225^\circ$ либо сверхсокращение, т. е. переход макромолекул в состояние статистического клубка, либо высокие обратимые удлинения при приложении растя-

* Глобуллярная желатина была получена путем теплового сверхсокращения желатиновых пленок.

гивающих нагрузок. Что касается природы этого процесса, то она может быть выяснена только при термодинамическом исследовании самого явления.

Выводы

1. Установлено, что продолжительность нагревания и приложение внешних растягивающих сил не приводят к сдвигу температуры сверхсокращения $T_{\text{свс}}$, равной $\sim 210^\circ$, в область более низких температур.

2. Показано, что желатина при достижении $T_{\text{свс}}$ переходит в высокоэластическое состояние, характеризуемое большими обратимыми деформациями приложении внешних сил.

3. Установлено, что величина сверхсокращения желатины находится в зависимости от внешней нагрузки, уменьшаясь с ее увеличением. Существует такая критическая нагрузка ($\sim 500 \text{ Г/м}^2$), при которой желатина, минуя сверхсокращение, переходит непосредственно в одноосноориентированное состояние. Можно полагать, что при разрушении связей, стабилизирующих спиральную конформацию макромолекул, последние стремятся свернуться в клубок с силой, равной этой критической нагрузке.

4. Показано, что желатина, макромолекулы которой находятся в состоянии статистического клубка, обнаруживает высокоэластические свойства при температуре, совпадающей с $T_{\text{свс}}$ фибрillлярной желатины. Большие обратимые деформации, проявляемые глобулярной желатиной, свидетельствуют о достаточно низкой энергии межмолекулярного взаимодействия внутри глобул, позволяющей последним разворачиваться в ориентированные, асимметрические структурные образования.

5. Процесс сверхсокращения желатины состоит, по крайней мере, из двух стадий структурных превращений: сначала утрачивается спиральность макромолекул ($\sim 200^\circ$), затем осуществляется распад трехтяжных участков на отдельные цепи с переходом их (210°) в конформацию статистического клубка. Указанные структурные превращения желатины в конденсированном состоянии являются необратимыми, так как исходное конформационное состояние ее макромолекул (т. е. коллагеноподобные образования) не восстанавливается даже при растяжении сверхсократившейся желатиновой пленки на величину, значительно превышающую ее исходные размеры.

Всесоюзный научно-исследовательский
киноФотоИнститут

Поступила в редакцию
14 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Herzog, H. W. Gonell, Naturwissenschaften, **12**, 1153, 1925.
2. W. T. Astbury, W. R. Atkin, Nature, **132**, 348, 1933.
3. W. T. Astbury, J. Soc. Leather Trades Chemists, **24**, 69, 1940.
4. R. S. Bear, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1297, 1944.
5. B. A. Wright, N. W. Wiederhorn, J. Polymer Sci., **7**, 105, 1951.
6. J. T. Randall, R. D. B. Fraser, S. Jackson, A. V. W. Martin, A. C. T. North, Nature, **169**, 1029, 1952.
7. А. Л. Зайдес, Диссертация, 1957.
8. C. Wolpers, Biochem. Z., **318**, 373, 1948.
9. Г. И. Кутяни, Исследование физико-механических свойств кожи, Гизлэгпром, 1956.
10. A. Kuntzel, K. Dochner, Angew. Chemie, **52**, 175, 1939.
11. E. Wöhlsch, Kolloid-Z., **89**, 239, 1939; **104**, 14, 1943.
12. E. R. Theis, Trans. Faraday Soc., **B42**, 244, 1946.
13. R. R. Garrett, P. I. Flory, Nature, **177**, 176, 1956.
14. P. I. Flory, R. R. Garrett, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4836, 1958.
15. C. F. Weir, J. Res. Nat. Bur. Standards, **41**, 279, 1948.
16. C. F. Weir, J. Amer. Leather Chemist. Assoc., **44**, 108, 1949.
17. Г. И. Кутяни, Докл. АН СССР, **82**, 405, 1952.
18. Н. Н. Чернова, Диссертация, 1955.
19. Н. Н. Стефанович, А. Н. Михайлов, Коллоидн. ж., **19**, 741, 1957.
20. N. M. Wiederhorn, G. V. Reardon, J. Polymer Sci., **9**, 315, 1953.

21. P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
22. Г. И. Бурдыгина, А. И. Уидзенас, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 178, 1360, 1968.
23. A. Veis, *The Makromolecular Chemistry of Gelatin*, London, 1964.
24. И. Ф. Каиминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
25. Г. И. Бурдыгина, И. М. Фридман, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 118, 1969.
26. С. Я. Френкель, Л. В. Кухарева, Б. М. Гинзбург, К. А. Гаспарян, В. И. Воробьев, *Биофизика*, 10, 735, 1965.
27. R. Beag, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1297, 1944.
28. С. Е. Бреслер, Введение в молекулярную биологию, изд-во «Наука», 1966.
29. Г. В. Троицкий, Вопросы биосинтеза, структуры и функций биополимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 152.
30. О. Б. Птицын, Усп. совр. биологии, 63, 3, 1967.
31. G. Nemethy, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., 66, 1773, 1962.
32. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.

INVESTIGATION OF THE HIGH-ELASTIC STATE OF GELATINE

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

Summary

The peculiarities of the high-elastic state of gelatine have been studied. It is shown that gelatine is capable of passing into a high-elastic state characterized by large reversible deformations only when the supercontraction temperature T_{sc} is reached, i. e. over 210°. The application of external forces and prolonged heating do not decrease T_{sc} of gelatine. The supercontraction value of gelatine diminishes with increasing applied stress and at the load 500 g/mm² is zero. Globular gelatine (after supercontraction) also shows high-elastic properties at the temperature coinciding with T_{sc} of fibrillar gelatine. On the basis of the results obtained, the process of supercontraction of gelatine can be assumed to consist at least of two stages of irreversible structural transformations: at ~200° the macromolecules lose their helical conformation, then at ~210° the three-component segments break into separate chains, which are transformed into a statistic coil.
