

О существовании такой промежуточной фазы высказывалось соображение в работе [11]; эту фазу также наблюдали при плавлении волокон, содержащих фибрillярные кристаллы ПЭ [12].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований, так же как и приведенные в настоящей работе расчеты, показывают, что обязательным этапом при осуществлении ориентационной кристаллизации является образование промежуточной ориентированной фазы в растягивающем расплаве, которая может быть зарегистрирована как термотропная жидкокристаллическая фаза при изометрическом плавлении ориентационно-закристаллизованных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г. Химич. волокна, 1977, № 3, с. 14.
2. Elyashhevich G. K., Baranov V. G., Frenkel S. Y. J. Macromolec. Sci. B., 1977, v. 13, № 2, p. 255.
3. Громов В. И., Баранов В. Г., Березняк И. В., Гаспарян К. А., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1974, № 3, с. 552.
4. Kobayashi K., Nagasawa T. J. Macromolec. Sci. B, 1970, v. 4, № 2, p. 331.
5. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 466.
6. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. (London) A, 1956, v. 234, p. 60.
7. Clough S. B. J. Macromolec. Sci. B, 1970, v. 4, № 1, p. 199.
8. Баранов В. Г., Кренев В. В., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 5, с. 1550.
9. Barham P., Keller A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 7, p. 1011.
10. Поддубный В. И., Баранов В. Г., Френкель С. Я., Леоско Е. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 818.
11. Clough S. B. Polymer Letters, 1970, v. 8, № 7, p. 519.
12. Penning A. J., Zwijsenburg A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 7, № 6, p. 1011.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24.II.1981

УДК 541(64+183):539.199

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНЫХ АДСОРБИОННЫХ СЛОЕВ ЖЕЛАТИНЫ ОТ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Миронюк Н. В., Бусол Т. Ф., Тарасевич Б. Н.,
Горюнов Ю. В., Измайлова В. Н., Сумм Б. Д.

Влияние конформационного состояния макромолекул биополимеров на поверхностные свойства в белковых системах представляет большой интерес как в теоретическом, так и в прикладном отношении. В связи с этим в данной работе изучали смачивание водой межфазных адсорбционных слоев желатины, сформированных на поверхности водного раствора в контакте с неполярной фазой (воздухом или бензолом) и перенесенных мето-

дом Лэнгмюра — Блоджетт на поверхность германия. Наряду с краевыми углами θ измеряли толщины межфазного слоя и коэффициент дихроичного отношения A , используя метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в инфракрасной области [1].

Выбор в качестве объекта исследования желатины обоснован тем, что условия формирования межфазных слоев желатины и ряд их свойств (в том числе структурно-механические) исследованы весьма подробно [2]. Хорошо известны и условия конформационного перехода: различными методами (поляриметрия, светорассеяние, вискозиметрия) установлено, что ниже 16° в изоэлектрическом состоянии раствора образуются коллагеноподобные спирали, а выше 35° макромолекулы желатины имеют конформацию клубка со среднеквадратичным радиусом инерции от 30 до 45 нм [2, 3]. Наиболее чувствительный метод (измерение температурного коэффициента оптического вращения) дает температуру перехода $T = -20^\circ$ [3].

Растворы готовили из желатины марки «Фото», полученной щелочным методом, со средней $M=7 \cdot 10^4$. Дополнительную очистку проводили методом Леба [4]. Навеска воздушно-сухой желатины набухала 12 ч при 5° , далее ее растворяли в дистиллированной воде при 60° . Концентрация раствора $3 \text{ кг}/\text{м}^3$, pH 4,9 (изоэлектрическое состояние). Раствор охлаждали до определенной температуры в интервале от 6 до 50° и выливали в кювету, в которую помещали полированные пластины германия, используемые при измерениях МНПВО в качестве элемента приставки [1]. Термостатированный в кювете раствор (с точностью 1°) выдерживали при заданной температуре 5 ч в контакте с воздухом или слоем бензола марки х.ч.; измерения предельного напряжения сдвига показали, что это время вполне достаточно для завершения формирования структуры слоя желатины на этих границах раздела фаз [2]. Перенос межфазного слоя на германиевые пластины осуществлялся путем извлечения их из раствора в вертикальном положении; скорость подъема и поджима слоя барьерами 0,1 мм/с [4]. Далее образцы выдерживали 1 сут при комнатной температуре в воздушном эксикаторе.

Эффективную толщину слоя d_{eff} перенесенного на элемент МНПВО (пластины), рассчитывали по уравнению

$$d_{\text{eff}} = D / K \rho N,$$

где D — оптическая плотность характеристической полосы поглощения белков Амид А (3330 см^{-1}) и Амид I (1660 см^{-1}), K — коэффициент поглощения в плешке желатины, $K=870 \pm 50$ (Амид А) и 2300 ± 280 (Амид I); ρ — плотность желатины ($1,3 \text{ кг}/\text{м}^3$), N — число отражений элемента МНПВО (в данных измерениях $N=20$). Геометрическую (истинную) толщину слоя d рассчитывали из спектров, полученных в перпендикулярно и параллельно поляризованном свете. Отношение оптических плотностей полосы Амид I в ИК-спектре МНПВО для параллельно и перпендикулярно поляризованного света $A = D_{\parallel}/D_{\perp}$ можно рассматривать как дихроичное отношение, характеризующее изменение ориентации макромолекул в межфазном слое [1].

Краевые углы натекания θ измеряли с помощью горизонтального микроскопа МГ с угловой окулярной шкалой. Каплю дистиллированной воды 2 мм^3 насыпали на горизонтально установленные образцы, калиброванным медицинским шприцем. Во время измерения пластиинки находились в закрытой камере. Для каждой температуры измерения проводили на 3–4 пластинах по 5–7 капель на каждой из них.

Полученные результаты (рис. 1) показывают, что в интервале $15\text{--}25^\circ$, т. е. как раз вблизи температуры конформационного перехода T происходит резкое, почти скачкообразное изменение толщины межфазного слоя желатины и краевых углов воды на этом слое. На слое из коллагеноподобных спиралей ($\leq 15^\circ$) $d=43 \text{ нм}$, $\theta=50 \pm 2^\circ$. При контакте воды со слоем, формировавшимся из макромолекул желатины в конформации клубка, $d=37 \text{ нм}$, $\theta=110 \pm 2^\circ$ или $90 \pm 2^\circ$ (соответственно для слоя на границе с воздухом и с бензолом). Таким образом, конформационное состояние макромолекул желатины в водном растворе весьма сильно влияет на толщину межфазного адсорбционного слоя желатины и особенно на его поверхностные свойства.

Отметим, что на слое, сформированном из клубков на границе растворов — воздух, краевой угол воды оказался примерно таким же, как при контакте воды с парафином. Отсюда следует, что «наружная» поверхность этого слоя, ориентированная к воздуху, состоит главным образом из неполярных углеводородных цепей соответствующих аминокислот. В водном растворе на «поверхности» клубка должны быть преимущественно полярные группы. Следовательно, на поверхности раствора происходит переориентация сегментов клубка таким образом, чтобы в сторону неполярной фазы были обращены в основном гидрофобные (неполярные) участки.

При $>25^\circ$ на слое желатины, сформированном на границе раствора с бензолом, краевой угол меньше, чем на слое, полученном на границе с воздухом. Это различие можно объяснить солюбилизирующей способностью желатины. Проникновение бензола в области, образованные сцеплением боковых групп макромолекул, может привести к уменьшению числа неполярных групп на поверхности клубка и соответственно к уменьшению доли этих групп на поверхности межфазного слоя. Характерно, что при $t \leq 15^\circ$ краевые углы на обоих слоях одинаковы. Это согласуется с тем, что солюбилизирующая способность желатины в конформации клубка значительно выше, чем в упорядоченном состоянии коллагеноподобной спирали [5].

Коэффициенты дихроичного отношения A слоев, сформированных при 6 и 40° , равны 1,2. Близость A к единице показывает, что межфазные ад-

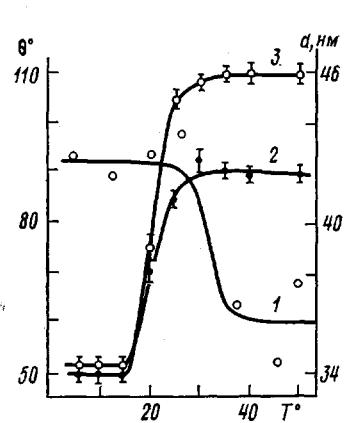


Рис. 1

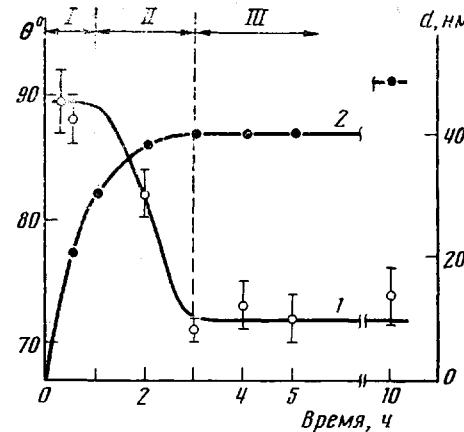


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость толщины межфазного слоя желатины d (1) и краевых углов воды θ (2, 3) от температуры формирования межфазного адсорбционного слоя на границе раствора с бензолом (1, 2) и воздухом (3); $c=3$ кг/м³, pH 4,9

Рис. 2. Зависимость краевых углов воды θ (1) на слое желатины и толщины слоя d (2) от времени формирования при 20° на границе раствор — воздух ($c=3$ кг/м³)

сорбционные слои желатины в целом изотропны, т. е. не имеют преимущественной ориентации групп Амид А или Амид I.

В ряде работ были изучены кинетические закономерности конформационных переходов макромолекул желатины в водном растворе и форми-

рования межфазных адсорбционных слоев на жидких границах раздела фаз [2]. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние времени формирования слоя τ на краевые углы θ и толщину межфазного слоя d . Полученные результаты (рис. 2) показывают, что на зависимости $\theta(\tau)$ можно выделить три участка: при $\tau \leq 1$ ч, $\theta = \text{const}$, 90° (I); в интервале $1 < \tau < 3$ ч происходит уменьшение θ (II), при $\tau > 3$ ч $\theta = \text{const}$ 72° (III).

Эти данные позволяют охарактеризовать кинетику выхода и ориентации на поверхности межфазного слоя полярных и неполярных групп аминокислот, входящих в состав макромолекулы желатины. Для мозаичной поверхности краевой угол определяется уравнением Кассье

$$\cos \theta = \alpha \cos \theta_1 + (1 - \alpha) \cos \theta_2, \quad (1)$$

где α — доля поверхности одного сорта; $(1 - \alpha)$ — доля другого сорта; θ_1 и θ_2 — соответствующие краевые углы при смачивании однородных поверхностей 1 и 2 [6]. Пусть в данном случае α — доля поверхности, содержащей только полярные группы; $(1 - \alpha)$ — доля, приходящаяся на неполярные участки. Краевой угол воды на поверхности, занимаемой полярными группами, должен быть близок к нулю, т. е. $\cos \theta_1 \approx 1$. На поверхности, образованной углеводородными группами, как отмечалось выше, краевой угол воды $\theta_2 = 110^\circ$. При этих условиях из уравнения (1) следует, что на стадии I $\alpha = 0,25$; на стадии III $\alpha = 0,5$. Для слоя, содержащего в основном только коллагеноподобные спирали, на котором $\theta = 52^\circ$ (рис. 1), $\alpha = 0,75$. Эти значения α позволяют предположить, что в формировании межфазного слоя при 20° вначале участвуют наряду с клубками и частично спирализованные макромолекулы желатины, а позднее, на стадии III, появляются тройные спирали, что и ведет в конечном итоге (ниже T) к значительному (трехкратному) увеличению доли полярных групп на поверхности этого слоя.

Нарастание толщины межфазного слоя происходит постепенно (рис. 2) и заканчивается через 3 ч. Коэффициент дихроичного отношения практически не зависит от времени и в среднем равен $1,2 \pm 0,2$.

В другой серии опытов, посвященных кинетике, варьировалось время выдержки растворов при 20° до их заливки в кювету с германиевыми пластинами. Растворы доводили до 20° двумя путями: быстрым охлаждением от 40° , т. е. в исходный момент растворы содержали макромолекулы в основном в конформации клубка, и быстрым нагреванием от 6° (исходное состояние макромолекул — тройная коллагеноподобная спираль). Оказалось, что в первом случае кинетическая зависимость $\theta(\tau)$ примерно такая же, как на рис. 2, а для слоев, полученных вторым способом, наблюдается постепенное увеличение краевых углов воды от 52 до 70° , т. е. в конечном итоге (после выдержки более 4 ч) в обоих случаях достигаются одинаковые краевые углы.

Таким образом, показано, что смачивание межфазных адсорбционных слоев желатины сильно зависит от конформационного состояния макромолекул в водном растворе. По зависимости краевых углов воды на слое, перенесенном на твердую подложку, можно достаточно точно определить температуру конформационного перехода спираль — клубок. Измерения краевых углов с привлечением своеобразных «реперных» точек — краевых углов воды на предельно гидрофильных (полярных) и гидрофобных (углеводородных) поверхностях позволяет получить количественную информацию о топографии поверхности межфазных слоев макромолекул, характеризуемой соотношением полярных и неполярных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусол Т. Ф., Письменная Г. М., Жиглецова С. К., Тарасевич Б. Н., Измайлова В. Н. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 6, с. 1055.
2. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. 268 с.
3. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина. М.: Пищевая промышленность, 1971. 478 с.
4. Леб Ж. Белки и теории коллоидных явлений. М.: Гизлэгпром, 1933. 256 с.
5. Ямпольская Г. П., Измайлова В. Н., Пчелин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 9, с. 1923.
6. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976, с. 64.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24.II.1981